Ueber Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd

von

Dipl.-Ing. MARTIN PICARD

Konstanz.

Buchdruckerei H. Muselik Konstanz
1911.

Ueber Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION

ACAD. INGEN. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. MARTIN PICARD

aus Konstanz

Referent:
Prof. Dr. Martin Hahn.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schulz.

Konstanz
Buchdruckerei H. Muselik
1911.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. MARTIN HAHN im chem.-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule in München und im physiol.-chem. Institut der Universität Straßburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Prof. Dr. Hahn-München, Prof. Dr. Schulz-München, Prof. Dr. Hofer-München und insbesondere Prof. Dr. Hofmeister-Straßburg für die weitgehende und liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ueber Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd.

Der Nachweis und die Bestimmung des Kohlenoxyds beansprucht in erster Linie das Interesse des Gasanalytikers, aber wohl in nicht geringerem Maße hat das Kohlenoxyd von jeher auch das Interesse des Hygienikers auf sich gelenkt, und zwar wegen seiner großen Giftigkeit und der damit verbundenen Gefahr für den menschlichen Organismus. Handelt es sich um die Bestimmung von größeren Mengen von Kohlenoxyd, wie bei der techn. Gasanalyse, so erfolgt diese mittels der bekannten gastechnischen Methoden, durch die Absorption von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösung oder Palladiumchlorürlösung, oder schließlich durch Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure mittels glühenden Platins und volumetrische Bestimmung der gebildeten Kohlensäure. Jedoch sind diese gastechnischen Methoden nicht geeignet für die Bestimmung von sehr kleinen Mengen oder gar Spuren von Kohlenoxyd, wie solches häufig in schlecht ventilierten Räumen, infolge mangelhafter, unvollständiger Verbrennung (besonders bei Gasbeleuchtung, Gasheizung in Baderäumen mit Gasöfen) vorkommt. Es ist jedoch von großer Wichtigkeit, minimale Mengen dieses Gases nachweisen zu können, da schon sehr geringe Mengen*) von Kohlenoxyd bei länger dauernder Einatmung auf den menschlichen Organismus höchst schädlich einwirken. Die Gefahr dieses Gases ist umso grösser, da ihm die sinnfälligen Attribute — Geruch oder reizende Wirkung auf die Atmungsorgane — fehlen. Die Giftigkeit des Kohlenoxyds begründet sich darauf, daß das Kohlenoxyd sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, wodurch die Sauerstoffaufnahme und der Sauerstofftransport sehr beeinträchtigt wird. Auch der minimalste Kohlenoxydgehalt der Atmungsluft ruft äusserst schädliche Wirkung hervor, weil sich eben

*) Die Grenze der Schädlichkeit liegt nach Gruber wahrscheinlich bei einer Verdünnung von 0,05%, sicherlich aber von 0,02 %. Archiv. f. Hyg. I 145.

das Kohlenoxyd allmählich im Blute anhäuft und aus diesem nicht mehr oder äusserst schwer verdrängbar ist; die Kohlenoxyd-Hämoglobin-Verbindung ist eine viel festere als die Oxyd-Hämoglobin-Verbindung. Nach Meinung verschiedener Autoren wirkt Kohlenoxyd überdies noch direkt toxisch auf das Nervensystem.

Wie bereits erwähnt, ist die Bestimmung durch *Kupferchlorür* für kleine Mengen von Kohlenoxyd nicht geeignet, da die Absorption des Kohlenoxyds durch dieses Agens niemals eine vollständige ist, wie aus Versuchen früherer und neuerer Arbeiten leicht ersichtlich. In der neuesten Arbeit: „Ueber die Cuproverbindungen des Kohlenoxyds" von Manchot und Friend (Liebigs Analen 359/100—28) fanden Verfasser an Hand einer Reihe von Versuchen, dass bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in der Gasanalyse immer ein kleiner Teil des Kohlenoxyds von der Kupferchlorürlösung nicht absorbiert wurde. Schon in früheren Arbeiten vom Jahre 1887 und 1888 weisen Drehschmid und Hempel*) auf diesen Fehler der unvollkommenen Absorption hin; aber auch noch andere Mängel dieser Bestimmungsmethode sind zu beachten. So fand Drehschmid, daß eine Kupferchlorürlösung, die bereits Kohlenoxyd aufgenommen hat, einen Teil desselben an einen kohlenoxydarmen (oder kohlenoxydfreien) Gasstrom wieder abgibt, wodurch dann eben bei diesem Gas statt einer Volumenabnahme eine Zunahme beobachtet wurde. Hempel und Winkler**) bestätigen das von Drehschmid beobachtete Verhalten der Kupferchlorürlösung. Hempel ist allerdings der Meinung, dass die öfters beobachtete Volumenzunahme ihren Grund darin hat, daß Kupferchlorür auch Aethylen absorbiert, das bei nachieriger Absorption des Kohlenoxyds wieder frei wird; dagegen stimmt Winkler***) mit der

*) Siehe Bericht der D. chem. Gesellsch. zu Berlin XXI. 898/900 und 2158/64., s. auch analyt. Chem. 27. 383.

**) Siehe „Beiträge z. techn. Gasanalyse" Anal. Ch. 28. 269 bis 289. 1889.

***) Winkler beweist die Drehschmid'sche Behauptung dadurch, daß er Wasserstoff mit der Kupferchlorürlösung, die bereits Kohlenoxyd absorbiert hat, schüttelte; er erhielt eine Volumenzunahme des Wasserstoffs durch hinzugetretenes Kohlenoxyd.

Drehschmid'schen Ansicht (Wiederabgabe von Kohlenoxyd an andere Gase) überein, da auch er wie Drehschmid bei völliger Abwesenheit von Aethylen eine Volumenzunahme beobachtet hat. Um eine möglichst genaue Bestimmung von Kohlenoxyd zu erzielen, muß nach Angabe Drehschmids eine stets frisch bereitete amoniakalische Kupferchlorürlösung benützt werden; der stets verbleibende nicht absorbierte Kohlenoxydrest muß auf andere Art, durch Mischen mit Luft und Verbrennen über schwach erhitztem Palladiumasbest bestimmt werden; die hierbei gebildete Kohlensäure wird titrimetrisch bestimmt. Winkler*) hat Kohlenoxydbestimmungen in der Art ausgeführt, daß er Kohlenoxyd mittelst einer Mischung von Kupferchlorür und Palladiumchlorür in gesättigter Kochsalzlösung absorbierte; aber trotz der zufriedenstellenden Ergebnisse spricht er dieser Methode eine praktische Brauchbarkeit ab. Er befürwortet auch die Drehschmid'sche Methode, allerdings mit einer kleinen Abänderung. Winkler empfiehlt zur Absorption des Kohlenoxyds die Verwendung von zwei mit amoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllten Pipetten; die erste dient zur Absorption der Hauptmenge des Kohlenoxyds, die zweite nimmt den Rest auf; der nach der Absorption verbleibende Gasrest wird dann durch Verbrennen über glühendem Palladiumasbest bestimmt. Saint Martin**) erzielte bei der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür ganz günstige Resultate dadurch, daß er das Gasgemenge öfters (vier Mal) mit stets frischer Kupferchlorürlösung schüttelte.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd durch Absorption mit Kupferchlorür dienen eine Reihe von Apparaten, so von Bunte, Orsat, Elliot und Hempel. Vergleichsversuche, die von Dennis und Edgar***) mit den verschiedenen Apparaten angestellt

---

*) „Beiträge z. techn. Gasanalyse". Anal. Ch. 28. 269—289. 1889.

**) „Ueber die Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd durch Kupferschlorür". Anal. Ch. 43. 701.

***) „Vergleich verschiedener Schnellmethoden zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd" Chem. Central. 1898 I. 141. Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 859—70.

wurden, zeigten, daß der Hempel'sche Apparat hinsichtlich der Genauigkeit und Schnelligkeit die besten Resultate liefert.

Bezüglich der Kupferchlorürlösung ist zu erwähnen, daß die amoniakalische Lösung der salzsauren Lösung vorzuziehen ist; nur ist es unbedingt erforderlich, daß nach der Absorption des Kohlenoxyds der zurückgebliebene Gasrest vor der Ablesung in einer besonderen Pipette mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird, damit er von seinem Amoniakgehalt, herrührend von der amoniakalischen Kupferchlorürlösung, befreit wird. Ferner ist zu bemerken, daß auch andere Gase, wie Acethylen und Aethylen, überhaupt die schweren Kohlenwasserstoffe, von Kupferchlorür absorbiert werden; es mussen diese deshalb bei Kohlenoxydbestimmungen vorher durch rauchende Schwefelsäure oder Brom zurückgehalten werden.

Wie also dargelegt, ist diese Methode für exakte Bestimmungen von kleinen Mengen Kohlenoxyd nicht geeignet; die Mängel unvollkommener Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung und Wiederabgabe von bereits absorbiertem Kohlenoxyd beruhen eben darauf, daß das Kohlenoxyd mit dem Kupferchlorür keine feste chemische Verbindung eingeht, sondern eben nur schwach gebunden wird. Drehschmid gelang es, das Kohlenoxyd aus einer Kupferchlorürlösung durch reinen Stickstoff zu verdrängen.

Manchot und Friend*) haben eingehende Versuche über die Bindung von Kohlenoxyd an das Kupferchlorür angestellt und hiebei gefunden, daß dissociable Verbindungen entstehen. Der Dissotiationsgrad ist dabei abhängig von der Temperatur,

*) Nähere Angaben siehe Arbeit von Manchot und Friend: „Ueber die Cuproverbindung des Kohlenoxyds". Liebigs Annalen 359 100 bis 28. 1908.

Manchot hat zur Aufklärung der eigentümlichen Fähigkeit des Hämoglobins — als metallhaltiger (Eisen) Komplex — Gase, wie Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd etc. zu binden (siehe darüber S. 52 bis 53) eingehende Untersuchungen über die dissociablen Verbindungen von Metallsalzen mit solchen Gasen angestellt. Siehe folg. Arbeiten: „Ueber die Ferro-Verbindungen des Stickoxyds" (Liebigs Annalen 350, 368/69. 1907). — „Ueber die Cuproverbindungen des Kohlenoxyds". (L. A. 359. S. 100—28. 1908). — „Ueber die Cuproverbindungen des Aethylens und des Kohlenoxyds" (L. A. 370, 286—96. 1910).

dem Kohlenoxyddruck, der Kupferkonzentration und der Natur des Lösungsmittels (amoniakalische oder salzsaure Lösung). Die Absorption steigt mit zunehmendem Kohlenoxyddruck und sinkender Temperatur; in schwach amoniakalischer Lösung nimmt die Absorption mit zunehmender Kupferkonzentration zu, dagegen wird sie in stark amoniakalischer Lösung mit zunehmender Kupferkonzentration geringer.

Eine weitere Bestimmungsmethode von Kohlenoxyd beruht auf der Absorption desselben durch *Palladiumchlorür*, wobei das Palladiumchlorür zersetzt wird. ($Pd\,CL_2 + CO + H_2O = Pd + 2\,HCL + CO_2$)

Auf dieser Zersetzung des Palladiumschlorürs gründet sich die Fodor'sche Methode der Bestimmung von CO in der Luft und im Blute*). Fodor leitet die kohlenoxydhaltige Luft durch zwei mit Palladiumchlorür gefüllte Absorptionskugeln. In der ersten Kugel scheidet sich hierbei schwarzes Palladium ab; die zweite zeigt eine schwache Trübung. Das ausgeschiedene Palladium wird abfiltriert, ausgewaschen und in Königswasser aufgelöst. In der Palladiumlösung wird nun das Palladium durch Jodkalium in folgender Weise bestimmt: die verdünnte saure Palladiumlösung wird im Wasserbade erwärmt, und dann wird aus einer Bürette Jodkali (in 1 Liter Wasser 1,486 g Jodkalium gelöst) solange zugesetzt, bis kein schwarzes Palladiumjodid mehr ausscheidet. Aus dem verbrauchten Jodkalium bestimmt sich dann die Menge Kohlenoxyd; jedem ccm verbrauchte Jodkaliumlösung entspricht 0,1 ccm Kohlenoxyd. Bei der Fodorschen Bestimmung von Kohlenoxyd im Blute (s. S. 60) erwärmt man das Blut und leitet gleichzeitig einen Luftstrom hindurch. Dadurch wird das Kohlenoxyd im Blute an den Luftstrom abgegeben und nun in der obigen Weise durch Palladiumchlorür bestimmt. Fodor hat auch zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft ein kombiniertes Verfahren angegeben. Er schüttelte die kohlenoxydhaltige Luft mit frischem, verdünntem Blute; hierbei wird Kohlenoxyd vom Blute absorbiert und bildet Kohlen-

*) Pharmaz. Centr. H. 37. 321—22. — Anal. Chem. 20. 574. 1880.

oxydhämoglobin. („Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Blut s. S. 48). Das Kohlenoxyd wird, wie oben beschrieben, vom Hämoglobin getrennt und nach obiger Weise durch Palladiumchlorür bestimmt. Diese kombinierte Methode kann aber nur als eine qualitative angesehen werden, denn „. . . das reduzierte Palladium entspricht", sagt Gruber*) „stets nur einem kleinen Teile des vorhandenen Kohlenoxyds, und zwar deshalb, weil vom Blute stets nur ein kleiner Teil des vorhandenen Gases absorbiert wird. . . ." (Ueber die unvollständige Absorption des Kohlenoxyds durch Blut, siehe Seite 48).

Die Bestimmung oder vielmehr der Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft durch Palladiumchlorürlösung erfolgt nach Potain und Drouin**) mittels kolometrischer Vergleichung. Die ursprüngliche gelbe Palladiumchlorürlösung wird beim Durchleiten von kohlenoxydhaltiger Luft unter gleichzeitiger Ausscheidung von Paladium nach und nach farblos. Durch colorimetrische Vergleichung dieser vom Palladium abfiltrierten Lösung mit einer solchen, die noch nicht mit CO in Berührung war, läßt sich die Menge des Kohlenoxyds annähernd feststellen.

Auch Jean***) bestimmt Kohlenoxyd in der Luft durch Palladiumchlorür. Aber auch er findet keine genauen, sondern nur angenäherte Werte.

Also auch diese Methode der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Palladiumchlorür ist für exakte quantitative Zwecke nicht brauchbar; es ist eben, wie Fokker†) meint, sehr zweifelhaft, ob beim Durchleiten von kohlenoxydhaltiger Luft durch

*) „Ueber den Nachweis der Giftigkeit des Kohlenoxyds und sein Vorkommen in Wohnräumen". Arch. f. Hyg I. 145—169. 1881.

**) „Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone, et sur la transformation de ce gaz à la température ordinaire en acide carbonique." C. R 126. I. 938—41; C. C. 1898 I. 999.

***) „Sur le dosage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique dans les airs viciés." C. R. 135. 746. . . . Anal. Chem. 44. 446. 1902.

†) „Ueber die hygienische Bedeutung und die Erkennung des Kohlenoxyds". Arch. f. Hyg. I. 503—510.

die Palladiumchlorürlösung alles Kohlenoxyd zurückgehalten wird. Fokker findet bei Anwendung eines zweiten Absorptionsapparates, daß auch in diesem noch eine Palladiumausscheidung stattfindet. Ferner ist die ganze Methode dieser Bestimmung — Filtrieren, Auswaschen, Auflösen und endlich Bestimmung durch Jodkalium des ausgeschiedenen Palladiums — sehr umständlich und deshalb leicht Fehlern zugänglich; noch auf einen Umstand, der bei der Beurteilung dieser Methode in Betracht kommt, möchte ich hinweisen: die Versuchsausführung würde sehr zeitraubend sein, denn nach Angabe von Fodor darf das Durchleiten der Luft mit einer Geschwindigkeit von nur 150 - 200 ccm pro Stunde geschehen. Für qualitative Zwecke ist der Nachweis von Kohlenoxyd durch Palladiumchlorür sehr geeignet. So gibt Fodor an, daß er durch mit Palladiumchlorür getränktem Filtrierpapier noch 0,5 pro mille Kohlenoxyd nach etlichen Minuten nachweisen kann. Auch nach Bunte ist die Empfindlichkeit der Reaktion so groß, daß er noch 0,04 pro mille Kohlenoxyd nachweisen konnte.

Bei dieser Gelegenheit möchte als beachtenswert erwähnen, daß noch eine Reihe von anderen Gasen,*) so Sumpfgas, Aethylen. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelamonium und Ozon, (dagegen nicht Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, schwefelige Säure, Chlor und salpetrige Säure) auf das Palladiumchlorür einwirken, indem sie Palladium abscheiden.

In der technischen Gasanalyse bedient man sich auch zur quantitativen Bestimmung von Kohlenoxyd der volumetrischen *Verbrennungsmethoden,* entweder der raschen *Explosionsmethode* — Verpuffung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff oder mit Luft zu Kohlensäure durch den elektrischen Funken —, oder der *langsameren Verbrennungsmethode,* — Verbrennen vom Kohlenoxyd zu Kohlensäure durch zu Rotglut erhitzten Platindraht. — In beiden Fällen wird die Kohlenoxydmenge volumetrisch bestimmt. Bestimmungen von Kohlenoxyd durch die Explosionsmethode wurden von Noyes

*) Nähere Angaben über Reaktionen von Palladiumchlorür, siehe anal. Chem. Bd. 22—81.

und Scheperd*) ausgeführt, indem sie Kohlenoxyd zugleich mit Wasserstoff und Methan zur Explosion brachten und dann die Kontraktion, das Volumen der gebildeten Kohlensäure und den bei der Explosion verbrauchten Sauersroff bestimmten; damit konnten sie die ursprüngliche Menge Kohlenoxyd angeben. Es vereinigen sich stets 2 Volumen Kohlenoxyd mit 1 Volumen Sauerstoff zu 2 Volumen Kohlensäure. Die Kohlenoxydmenge ist also gleich der gebildeten Kohlensäuremenge oder gleich dem doppelten Volumen der nach der Explosion abgelesenen Kontraktion. Die Explosionsmethode ist für exakte Bestimmungen nicht zuverlässig, denn die Resultate, mit gleichen Mengen ausgeführt, waren weder konstant noch genau. Es bilden sich nach Angabe von Dennis und Hopkins**) je nach der Heftigkeit der Explosion, die man weder regulieren noch beurteilen kann, gerne Stickstoffoxyde, oder aber es erfolgt keine vollständige Verbrennung. Da ferner nur geringe Gasmengen zur Explosion gebracht werden können, so berechnet sich der hierbei entstandene, möglicherweise sehr kleine Fehler, für ein größeres Gasvolumen dementsprechend. Auch Gautier und Clausmann***) geben an, daß sie durch Explosion wie auch durch Absorption mit Kupferchlorürlösung nicht alles Kohlenoxyd bestimmen konnten. Zu allen diesen Mängeln kommt noch die Explosionsgefahr.

Dennis und Hopkins†) wählen zur Bestimmung von Kohlenoxyd den Weg der Verbrennung von Kohlenoxyd durch die *glühende* (mit Hilfe des elektrischen Stromes) *Platinspirale*. Da diese Methode für gastechnische Zwecke sehr geeignet zu sein scheint — wie aus Versuchstabelle ersichtlich, erzielt man sehr gute Resultate — will ich auf diese

*) „Die Bestimmung von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Explosion in der technischen Gasanalyse". C. C. 1898 I. 141.

**) „Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung". Anorg Chem. 19. 179–93 1899.

***) „Sur quelques difficultés que présente le dosage de l'oxyd de carbone dans les mélanges gazeux". C. R. 142. 425. 1906. — C. C. 1906 I. 1189.

†) Anorg. Ch. 19. 179—93. 1899.

Methode etwas näher eingehen. Der für die Verbrennung von Kohlenoxyd benützte Apparat ist ganz dem von Winkler*) beschriebenen Grisoumeter ähnlich. Der Apparat gestattet die Anwendung großer Gasvolumen und bietet ferner Gewähr für eine vollständige Verbrennung.

Beschreibung des Apparats:

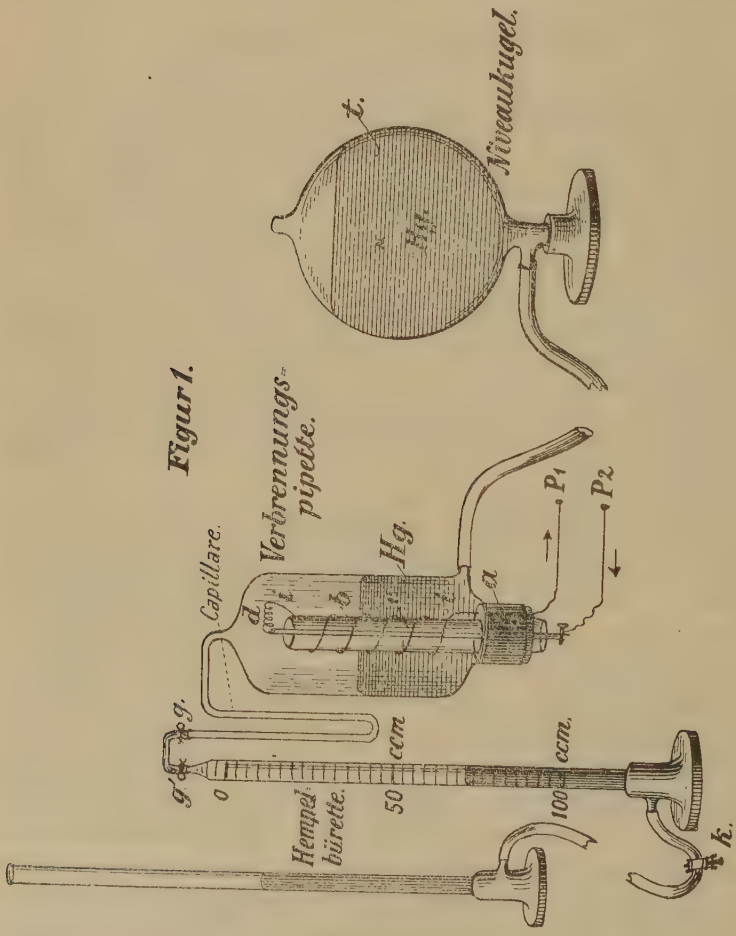
siehe Figur 1.

Durch Gummistopfen *a* geht ein Glasrohr *b*, das unten und oben offen, und das einen 3 mm dicken Kupferdraht *c* enthält. Ein zweiter Kupferdraht *c* von 1,5 mm Dicke geht ebenfalls durch den Gummistopfen; die beiden oberen Enden der Kupferdrähte sind durch eine Platinspirale *d* miteinander verbunden. Der Platindraht von $^1/_4$ mm Dicke ist zu einer Spirale von etwa 20 30 Windungen aufgewunden; die Spirale ist in Form eines horizontalen S gebogen; die unteren Enden der Kupferdrähte sind mit den Klemmschrauben P_1 und P_2 verbunden. Der Zwischenraum zwischen der Glasröhre *b* und dem Draht *c* ist durch einen Gummischlauch luftdicht ausgefüllt.

Das Arbeitsverfahren ist folgendes: Die Verbrennungspipette und Kapillare wird zuerst durch Hochheben der Niveaukugel mit Quecksilber gefüllt; dann wird die abgemessene Menge des zu untersuchenden Gases (etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe und Gase, die durch Verbrennung eine Zersetzung erleiden, sind zuvor noch vor der Abmessung durch rauchende konzentrierte Schwefelsäure oder ein anderes Agens zu eliminieren) durch Senken der Niveaukugel in die Verbrennungspipette hineingebracht. Alsdann wird die Kapillare der Pipette mit einer gewöhnlichen Hempelbürette, die eine abgemessene und für die Verbrennung mehr als hinreichende Menge Sauerstoff enthält verbunden; die Niveaugefässe von Bürette und Pipette sind so eingestellt, daß die Gase in beiden Gefässen ungefähr unter Atmosphärendruck stehen. Als Absperrflüssigkeit der Bürette wird ebenfalls Quecksilber verwendet.

*) Anal. Ch. 28. 288.

Vorerst sind die Quetschhähne noch geschlossen. Jetzt wird der elektrische Strom, dessen Stärke gerade so bemessen ist, daß er die Spirale zur Rotglut bringt, eingeschaltet. Die Stromquelle muß einen Strom von genügender Stärke liefern; die Stromstärke kann durch einen eingeschaltenen



Widerstand reguliert werden. Wenn die Platinspirale auf die richtige Temperatur erhitzt ist, werden die Quetschhähne g und g' und k vorsichtig geöffnet, (g und g' sind gewöhnliche Quetschhähne, dagegen ist k ein Schraubenquetschhahn) und

durch Heben der Niveauröhre der Bürette wird ein langsamer, stetiger Sauerstoffstrom — pro Minute etwa 10—20 ccm — in die Pipette übergeführt. Die Verbrennung geht ohne Flammenerscheinung vor sich, und wenn richtig ausgeführt, kann keine Explosion stattfinden. Nachdem aller Sauerstoff in die Pipette übergeführt ist (q und q' werden jetzt geschlossen), bleibt die Spirale noch einige Minuten auf Rotglut erhitzt, um sicher zu sein, daß die Verbrennung eine vollständige ist. Es ist dabei zu beachten, daß die Menge des Gases in der Pipette jederzeit während der Verbrennung so groß ist, daß das Quecksilber nicht ganz zur Platinspirale ansteigt, weil sonst Kurzschluß entstehen würde. Nach beendigter Verbrennung wird das Gas aus der Pipette in die Bürette übergeführt, und das Volumen bestimmt. Die ursprüngliche Kohlenoxydmenge bestimmt sich nun entweder aus der Kontraktion oder aus der gefundenen Kohlensäuremenge (Kohlensäure volumetrisch bestimmt durch Absorption in der Kalipipette). Die Kohlenoxydmenge ist gleich der gefundenen Kohlensäuremenge, (denn es vereinigen sich zwei Volumen Kohlenoxyd mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Kohlensäure), oder die Kohlenoxydmenge ist gleich dem doppelten Volumen der nach der Verbrennung abgelesenen Kontraktion; (Kontraktion ist gleich dem Gesamtvolumen von Sauerstoff in der Bürette, plus dem Gasvolumen in der Pipette vor der Verbrennung, minus dem abgelesenen Volumen nach der Verbrennung.) In einer ausführlichen Tabelle haben die Verfasser die Resultate zusammengestellt; bei sämtlichen Versuchen wurde im Minimum 99,9% im Maximum 100,2% der angewandten Kohlenoxydmenge wiedergefunden. Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß meines Erachtens, — wenigstens bei geringem Prozentgehalt an Kohlenoxyd in der Luft — eine Zufuhr von Sauerstoff aus der Bürette in die Pipette überflüssig ist; der Sauerstoff der kohlenoxydhaltigen Luft würde zur Verbrennung des anwesenden Kohlenoxyds genügen. Es würde sich das ganze Verfahren dadurch vereinfachen; die zu bestimmende Kontraktion wäre dann gleich dem vor der Verbrennung abgemessenen minus dem

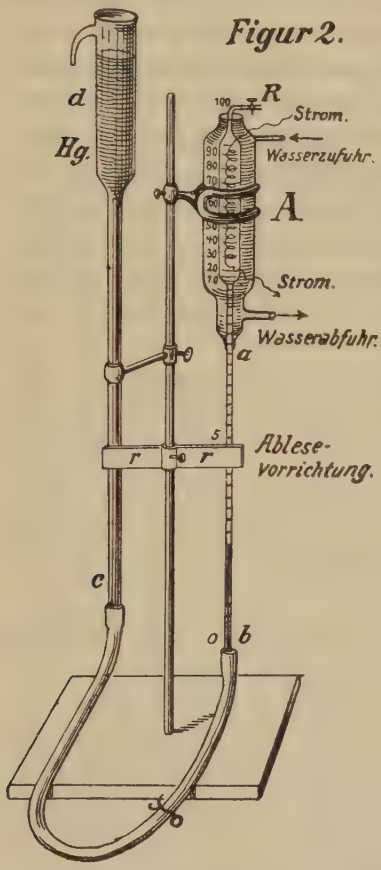
nach der Verbrennung vorhandenen Gasvolumen. Ferner möchte ich erwähnen, daß es unbedingt erforderlich ist, daß das zu untersuchende Gas trocken ist, denn Anwesenheit von Feuchtigkeit beeinträchtigt sehr die Versuchsresultate, weil Wasser bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenoxyd Kohlensäure und Wasserstoff bildet, was durch folgenden von Dennis und Hopkins ausgeführten Versuch bestätigt wird: 79,75 ccm reines feuchtes Kohlenoxyd wurde in die Verbrennungspipette gebracht, und dann die Spirale etwa 5 Minuten erhitzt. Das Volumen des Gases stieg hierdurch auf 82,75 ccm; es hatte sich, wie durch Absorption mit Kalilauge nachgewiesen 3,05 ccm Kohlensäure gebildet.

Eine Bestimmungsmethode, die wie die vorher erwähnte auf der Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure durch *glühenden Platindraht* beruht, gibt in neuester Zeit Orgier und Kohn-Abrest*) an.

Der Apparat (s. Fig. 2) ist höchst einfacher Konstruktion: das von einem Kühlgefäss (Kühlflüssigkeit: Wasser) umgebene graduierte Glasgefäß A, welches im Innern eine Platinspirale trägt, endigt oben in eine Kapillare mit dem Hahn R und unten verengt es sich zu einer engen, ebenfalls graduierten Röhre $a-b$; letztere steht durch einen Schlauch mit dem Niveaurohr $c-d$ in Verbindung. Zweckmäßig wird man das Verbrennungsgefäß samt graduierter Röhre so wählen, daß der Volumeninhalt bis zum Hahn R gerade 100 ccm beträgt. Die graduierte Röhre, die gerade 10 ccm fassen würde, wäre dann in $^1/_{10}$ evtl. auch in $^1/_{100}$ ccm eingeteilt; die Platinspirale endigt dann etwas über dem Teilstrich 10. Nach Füllen des ganzen Apparates mit Quecksilber saugt man durch Oeffnen von R und Senken der Niveauröhre die zu untersuchende kohlenoxydhaltige Luft hinein; mit Hülfe der verschiebbaren Ablesevorrichtung $r-r$ stellt man die Quecksilberniveaus in gleiche Höhe, so daß das Gas unter Atmosphärendruck steht. Nachdem man das Volumen durch Ablesen an der Skala festgestellt hat, schließt man den Strom, wodurch die Platinspirale zum

*) „Nachweis von kleinen Kohlenoxydmengen in der Luft" Ann. Chim. Analyt. Appl. 13. 169—173. — C. C. 1908 II. 542.

Glühen gebracht wird. Dieses Glühen wird solange fortgesetzt, bis keine Volumenverminderung — infolge der Verbrennung von Kohlenoxyd zur Kohlensäure — mehr eintritt. Das Gas wird beständig während der Verbrennung durch das Kühlwasser abgekühlt. Nach vollendeter Verbrennung, und nachdem das Gas die Anfangstemperatur angenommen hat, liest man wieder ab. Die gesuchte ursprüngliche Kohlenoxydmenge ist dann gleich dem doppelten Volumen der Kontraktion oder gleich dem Volumen der gebildeten Kohlensäure. Auch hier ist zu beachten, daß das Quecksilber während der Verbrennung niemals die Platinspirale erreicht, weil sonst Kurzschluß eintreten würde. Es darf also bei den in Abbildung angegebenen Größenverhältnissen das Restvolumen nach der Verbrennung niemals weniger als 90 ccm betragen; in 100 ccm der auf Kohlenoxyd zu untersuchenden Luft dürfen im Maximum nur 20 ccm Kohlenoxyd enthalten sein; (dem entspräche nach der Verbrennung eine Kontraktion von 10 ccm). Man wird am besten immer 100 ccm der zu untersuchenden Luft der Verbrennung unterwerfen, weil man dann den Kohlenoxydgehalt direkt in Prozenten ausgedrückt erfährt. Kohlenwasserstoffe und andere Gase, die durch Verbrennung eine Zersetzung erfahren würden, sind zuvor durch geeignete Substanzen wie Brom, rauchende konzentrierte Schwefelsäure etc. zu entfernen. Dieser Apparat von Orgier



Figur 2.

und Kohn-Abrest ist dem von Dennis und Hopkins angegebenen wohl vorzuziehen, weil sich die ganze Versuchsausführung — Volumenabmessung vor und nach der Verbrennung und die Verbrennung selbst in demselben Apparate ausgeführt — viel einfacher und wohl auch exakter gestaltet. Ich glaube, daß mit Hilfe dieses Apparates, wenn man die graduierte Röhre a - b sehr eng wählt, sodaß auch noch $^1/_{100}$ ccm oder wenigstens $^5/_{100}$ ccm Teilung sichtbar gemacht werden kann, die Methode von Orgier und Kohn-Abrest für die Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd geeignet wäre.

Alle diese des näheren dargelegten Methoden, wie sie hauptsächlich für gastechnische Zwecke angewendet werden, genügen nicht für exakte Bestimmungen von sehr kleinen Mengen Kolenoxyd, wie solches häufig in der Luft von bewohnten Räumen, Fabriken, Laboratoriumsräumen etc. vorkommt.

Als sehr empfindliche Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen dieses giftigen Gases ist die Bestimmung durch *Jodsäureanhydrit* (Jodpentoxyd = $J_2 O_5$) anzusehen. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung des erhitzten Jodsäureanhydrits durch Kohlenoxyd; es bildet sich freies Jod und Kohlensäure nach der Gleichung $J_2 O_5 + 5 CO = 2 J + 5 CO_2$.

Die ursprüngliche Kohlenoxydmenge wird bestimmt entweder aus dem freigewordenen Jod oder aus der gebildeten Kohlensäure. Ein ccm CO macht 0,00227 g Jod frei; ferner gilt, daß ein bestimmtes Volumen Kohlenoxyd das gleiche Volumen Kohlensäure bildet. Die Jodsäureanhydrit-Methode wurde zuerst von französischen Forschern angewandt; so unabhängig von einander, in etwas verschiedener Form und fast gleichzeitig von Nicloux*) und Gautier**). Nach

*) „Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de trace". C. R. 126. 746—49. 1898 — Anal. Ch. 42. 768.

**) „Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air". C. R. 126. 793—95. 1898.

„Etude preliminaire d'une méthode de dosage de l'oxyde de carbone dilué dans l'air." C. R. 126. 931—37.

dem Verfahren von Nicloux wird die ausgeschiedene Jodmenge durch colorimetrischen Vergleich nach der Methode von Rabourdin bestimmt. Das zu untersuchende Gas wird durch drei U-Röhren geleitet; die erste ist mit Aetzkali beschickt, die zweite mit konzentrierter Schwefelsäure getränktem Bimstein, und die dritte Röhre enthält das Jodsäureanhydrit. Diese letztere Röhre wird in einem Oelbade auf 150 Grad erhitzt. Sodann folgt eine Will'sche Absorptionsröhre mit 10 ccm Natronlauge gefüllt (5 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,2 plus 5 ccm destilliertem Wasser) zur Aufnahme der ausgeschiedenen Joddämpfe. Den Beschluss macht eine Mariotte'sche Flasche als Aspirator. Man aspiriert langsam, höchstens 10 ccm pro Minute. Nachdem alles Gas durchgeleitet, spült man mit frischer Luft nach, bis keine Jodausscheidung mehr eintritt. In den beiden ersten Röhren wird das Gas von Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure, ferner von organischen Substanzen, die auch auf das Jodsäureanhydrit reduzierend einwirken, befreit. Mit dem Apparat muß vor der eigentlichen Bestimmung ein blinder Versuch mit reiner Luft angestellt werden; es darf dabei keine Spur von Jodausscheidung stattfinden. Zwecks Bestimmung des ausgeschiedenen Jods spült man am Ende des Versuches die Natronlauge in ein enges, 100 ccm fassendes Glasgefäß mit eingeschliffenem Stopfen, bringt das Volumen auf 50 ccm, säuert deutlich mit Schwefelsäure an, fügt 5 ccm Chloroform hinzu, sowie einige Milligramme Natriumnitrit und schüttelt kräftig. Das freiwerdende Jod färbt das Chloroform rot. Man vergleicht diesen Farbenton mit dem, welchen man erhält, indem man den Versuch unter sonst ganz gleichen Bedingungen in einem zweiten Glasgefäß wiederholt, unter Hinzufügung einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt (0,1 mg pro ccm Lösung) mittelst einer Bürette. Man läßt bei zeitweisem Durchschütteln so viel Jodkaliumlösung zufließen, bis Farbengleichheit vorhanden ist. Das Volumen Kohlenoxyd findet man folgendermaßen: man dividiert die Anzahl der verbrauchten Milligramme Jodkalium durch 2,97 und findet das Kohlenoxyd in ccm Z. B.: verbraucht 10 ccm (0,10 mg)

Jodkaliumlösung; Kohlenoxydgehalt = 0,10 : 2,97 = 0,033 ccm.

Nach Gautier wird die kohlenoxydhaltige Luft durch Kalilauge gesaugt, dadurch von der Kohlensäure der Luft befreit, dann durch die Schwefelsäureröhre geleitet, hierdurch gereinigt und getrocknet und schließlich durch ein Schlangenrohr, das mit Jodsäureanhydrit bestreutem Asbest gefüllt ist, geführt. Dieses Schlangenrohr wird in einem Wasserbade auf 60—70° (nach Gautier wird schon bei dieser Temperatur das Jodsäureanhydrit durch Kohlenoxyd zersetzt) erhitzt. Alsdann läßt man das Gas durch eine etwa 18 cm lange Röhre, die mit pulverigem reinem Kupfer gefüllt ist, streichen, um die ausgeschiedenen Joddämpfe im Kupfer zurückzuhalten; und endlich zieht der Gasstrom durch eine etwa 80 cm lange Röhre, welche mit kohlensäurefreier Kalilauge getränkten Glasperlen gefüllt ist und zur Aufnahme der gebildeten Kohlensäure dient. Diese absorbierte Kohlensäure wird nun nach der Methode von Müntz und Aubin durch Schwefelsäure wieder ausgetrieben und volumetrisch bestimmt. Hierdurch ist dann die ursprüngliche Kohlenxydmenge bekannt. Aber auch mit Hilfe der ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt Gautier die Kohlenoxydmenge: die Gewichtszunahme der Kupferröhre infolge des ausgeschiedenen zurückgehaltenen Jods multipliziert mit 0,441 gibt die Kohlenoxydmenge in ccm an. Gautier erwähnt, daß auch noch andere Gase, wie Acetylen und Aethylen reduzierend auf Jodsäureanhydrit einwirken, (dagegen nicht Wasserstoff, Methan und die aromatischen Kohlenwasserstoffe); es sind diese reduzierenden Gase vorher zu absorbieren. Auch Jaubert*) hat diese reduzierende Wirkung des Acetylens beobachtet. ($J_2 O_5 + C_2 H_2 = J_2 + 2 CO_2 + H_2 O$).

An das Verfahren von Nicloux lehnt sich eng die Methode von Lévy und Pécoul an**); auch hier erfolgt die Bestimmung

*) „Action de l'acétylène sur l'acide iodique anhydre". C.R.141.1233.1905.

**) „Dosage de l'oxyde de carbone dans les atmosphères confinées". C. R. 140. 98—99. 1905.

„Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air par l'anhydrite iodique". C. R. 142. 162. 1906.

des CO durch colorimetrischen Vergleich des frei gewordenen Jods; aber hier wird das Jod direkt in Chloroform, welches durch eine kleine Schicht von destilliertem Wasser gegen Verdunsten geschützt ist, aufgefangen. Das Chloroform färbt sich rot. Die Farbe dieser Lösung wird mit derjenigen von bekannter Vergleichslösung (genau gleiche Menge Chloroform wie die Versuchslösung und bekanntem Jodgehalt) verglichen. Verfasser vermochten auf diesem Wege, noch in einem Gemisch von 1 Volumen Kohlenoxyd und 10000 Volumen Luft, das Kohlenoxyd nachzuweisen; das Chloroform färbte sich hierbei noch deutlich rot.

Auch von nicht französischen Forschern wurde die Jodsäureanhydritmethode angewandt, so von Fillunger*); hierbei wurde das freigewordene Jod durch Silber (Tressensilber) zurückgehalten und die gebildete Kohlensäure in Barytlösung aufgefangen und titrimetrisch bestimmt.

Kinicut und Sandfort**) führten die Jodsäureanhydritmethode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Weise aus, daß sie das freigewordene Jod in Jodkaliumlösung auffingen und titrimetrisch mit 1/1000 Normal-Natriumthiosulfat-Lösung bestimmten.

Auf diesem Verfahren von Kinicut und Sandfort gründet sich die Bestimmungsmethode von Livingston, Morgan und Worther***). Das freigewordene Jod wird ebenfalls in Jod-

---

*) „Kohlenoxydbestimmung in Grubenwettern". Oesterr. Z. f. Berg. Hütte. 51. 216–217.

Fillunger stellte gleichzeitig mit der Bestimmung des Kohlenoxyds auch die Menge des Methans fest; den von Kohlenoxyd und Kohlensäure freien nur noch Methan (das auf Jodsäureanhydrit nicht einwirkt) enthaltenen Luftstrom leitet er, nachdem dieser zuvor durch Natronkalk getrocknet, über glühendes Kupferoxyd; die bei der Verbrennung des Methans entstandene Kohlensäure wird ebenfalls in Barytlauge aufgefangen und titrimetrisch bestimmt, damit erfährt man die ursprüngliche Menge des Methans

**) „Die jodometrische Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd". Journ. of the Americ. chem. Soc. 22. 14. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1900. 257. C. C, 1900. I. 627.

***) „Die Bestimmung von Kohlenoxyd in atmosphärischer Luft". Journ. americ. Chem. Soc. 29. 1589. . . . Anal. Ch. 46. 773–76.

kaliumlösung aufgenommen und titrimetrisch bestimmt; der Gasstrom wird, nachdem er die Jodkaliumlösung passiert hat, durch Barytlösung, wie sie zur Bestimmung der Kohlensäure nach der Methode von Hesse benützt wird, geleitet. Diese aufgenommene Kohlensäure wird titrimetrisch durch Oxalsäure (in 1 Liter 1,1265 g reine kristallisierte Oxalsäure gelöst) bestimmt. Es ist also die ursprüngliche Kohlenoxydmenge doppelt bestimmt; einerseits durch die Titration des in der Jodkaliumlösung gelösten Jods und anderseits durch Titration der von der Barytlösung aufgenommenen Kohlensäure; beide Werte müssen übereinstimmende Resultate liefern. 1 ccm CO macht 0,00227 g Jod frei und liefert 1 ccm Kohlensäure, also eine Menge, die gerade ausreicht, um so viel Baryumhydroxyd der Lösung in Carbonat zu verwandeln, als 5 ccm der oben erwähnten Oxalsäure entspricht. Der Vorteil dieses Verfahrens kommt dann zur Geltung, wenn es sich darum handelt, zugleich Kohlensäure und Kohlenoxyd in der Luft zu bestimmen. In diesem Falle braucht man dann nur die Kali-Waschflasche, welche die Kohlensäure der Luft absorbiert, durch eine Barytlösung zu ersetzen. Durch Titration der beiden Barytlösungen mit demselben Reagens (Oxalsäure) bestimmt man die Kohlensäure- und Kohlenoxydmenge, die in der Luft enthalten sind. Die in der ersten Lösung ausgeführte Titration gibt die Kohlensäuremenge an, die in der zweiten die ursprüngliche Kohlenoxydmenge. Ich möchte hierbei noch erwähnen, daß die Kohlensäure bezw. das Kohlenoxyd gewichtsanalytisch durch Abwägen des Kaliapparats vor und nach der Absorption der Kohlensäure bestimmt werden kann; allerdings für sehr kleine Mengen Kohlenoxyd bezw. Kohlensäure wäre diese Bestimmungsart kaum brauchbar.

Auf einen wichtigen Punkt, der allgemein für die Jodsäureanhydritmethode von Bedeutung ist, weisen die Verfasser hin; die U-Röhre, die das Jodsäureanhydrit enthält und im Oelbad erhitzt wird, darf niemals mit eingefetteten Glasschliffen versehen sein, sondern muß, nachdem sie mit Jodsäureanhydrit gefüllt ist, zugeschmolzen werden, denn es

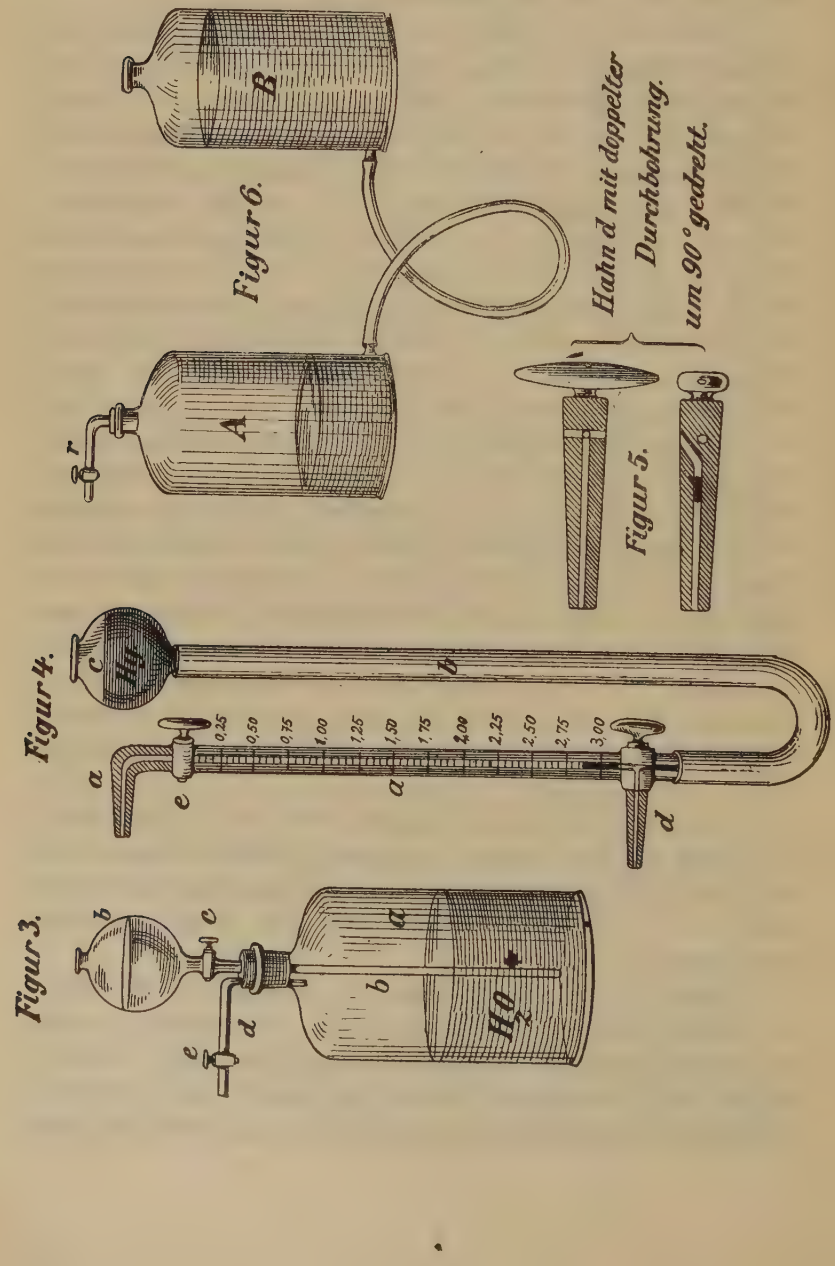
zeigte sich bei Versuchen, daß das Schmiermittel der Glasstopfen selbst unter hundert Grad das Jodpentoxyd zersetzte; Gummi- und Korkstopfen sind selbstverständlich zur Verwendung erst recht ausgeschlossen.

Von all den verschiedenen Bestimmungsmethoden durch Jodsäureanhydrit verdient sicherlich diejenige, die auf der titrimetrischen Bestimmung des ausgeschiedenen Jods durch Thiosulfat beruht, den Vorzug, weil sie die zuverlässigste ist. Bestimmungen durch kolorimetrischen Vergleich, wie sie von Nicloux und Lévy und Pécoul ausgeführt wurden, können niemals als unbedingt sichere gelten; dasselbe gilt vom Gautier'schen Verfahren, bei dem entweder die ausgeschiedene durch Kupfer zurückgehaltene Jodmenge gewichtsanalytisch festgestellt wird, oder die gebildete Kohlensäure in kohlensäurefreier Kalilauge aufgefangen und volumetrisch durch Austreiben mit Schwefelsäure bestimmt wurde. Diese Art der Bestimmung der entstandenen Kohlensäure wäre vor allem sehr umständlich und auch zu unsicher, da die angewendete Kalilauge schon vor ihrer Verwendung unbekannte Mengen von Kohlensäure absorbiert enthalten kann; ebenso unzuverlässig wäre die gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods, da die Gewichtszunahme der zu wiegenden Kupferröhre bei Anwendung kleiner Mengen Kohlenoxyd sehr gering ist; ein ccm Kohlenoxyd macht ja nur 0,00227 g Jod frei; aber auch schon aus versuchstechnischen Gründen ist diese Methode zu verwerfen, da sie leicht zu Verstopfungen führt.

Auf Grund dieser Erwägungen habe ich mich bei Ausführungen meiner Versuche auf jenes Verfahren beschränkt, bei dem die Kohlenoxydbestimmung mittels Jodsäureanhydrits durch die titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods erfolgt.

Bevor ich auf die Darlegung der ausgeführten Versuche des näheren eingehe, möchte ich einiges vorausschicken, was für alle ausgeführten Versuche in betracht kommt. Zur Aufnahme des Kohlenoxyds diente mir eine 5 Liter fassende Glasflasche als Gasometer (s. Fig. 3). Die Glasflasche *a* ist

verschlossen durch einen Gummistopfen mit doppelter Durchbohrung; durch eine Bohrung geht ein Tropftrichter *b* und durch die andere eine enge umgebogene Kapilare *d* mit



Hahn *e*. Durch Oeffnen der Hahne *c* und *e* kann das Kohlenoxydgas dem Gasometer entnommen werden.

Zur genauen Abmessung des dem Gasometer entnommenen Kohlenoxydgases dient eine eigens hierfür angefertigte sehr enge Glasbürette (s. Fig. 4) von 3 ccm Inhalt; sie trägt eine genaue Einteilung von 1/10 und 1/100 ccm. Die Bürette hat oben einen gewöhnlichen Hahn *e* mit einfacher Durchbohrung und unten den Hahn *d* mit doppelter Durchbohrung (s. Fig. 5); die eine Bohrung dient zur Verbindung von Bürette und Schlauch, die andere stellt, wenn man den Hahn um 90° dreht, die Kommunikation zwischen Bürette und Außenwelt dar. Um die Bürette mit einer gewissen Menge Kohlenoxyd zu füllen, muß zuerst die darin befindliche Luft verdrängt werden; dies geschieht durch Hochheben des Niveaugefässes *c*, das mit der Bürette durch einen Druckschlauch *b* verbunden ist; das Quecksilber steigt in der Bürette in die Höhe. Wenn die Röhre vollständig gefüllt ist, wird der obere Hahn der Bürette geschlossen, sodaß das Quecksilber darin unbeweglich steht. Jetzt verbindet man die mit Quecksilber gefüllte Bürette mit der Kapillare *d* des Gasometers, nachdem man zuvor — ehe man Bürette und Gasometer miteinander verbunden hat — dem Gasometer Kohlenoxyd entströmen läßt, um die Luft aus dem kurzen Endstück der Kapillare und dem kurzen Schlauchstück, das zur Verbindung der Kapillare mit Bürette dient, zu verdrängen. Nachdem nun die mit Quecksilber gefüllte Bürette und Gasometer mit einander verbunden sind, wird der Hahn *e* der Bürette, ebenso Hahn *c* und *c* des Gasometers geöffnet; durch Senken des Niveaugefässes fällt das Quecksilber, und das Kohlenoxyd tritt in die Bürette ein. Wenn nun die Bürette mit der genügenden Menge Kohlenoxyd gefüllt ist, schließt man den oberen Hahn *e*, ebenso den Hahn *c* und *e* des Gasometers und trennt Bürette vom Gasometer. Durch Einstellen des Quecksilbers in gleiche Niveauhöhe kann die Kohlenoxydmenge bis aur 1/100 ccm genau abgelesen werden.

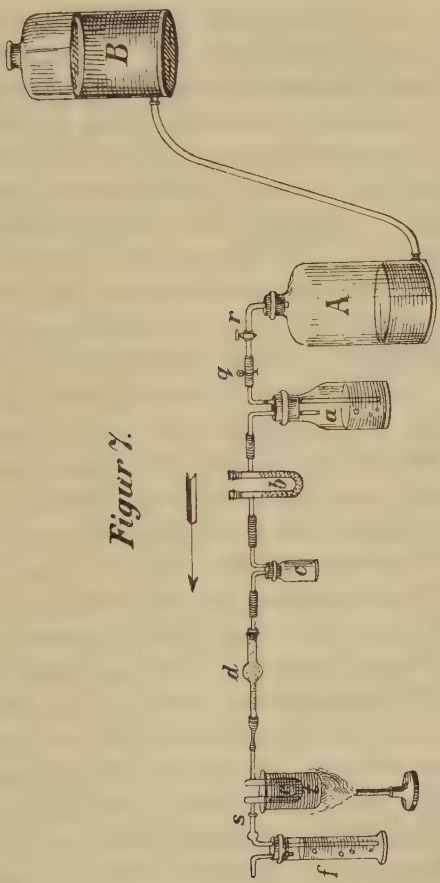
Es ist natürlich erforderlich, daß das Kohlenoxydgas absolut rein ist; vor allem ist streng zu vermeiden, daß ihm

atmosphärische Luft beigemengt ist; es müssen deshalb, ehe man das Kohlenoxydgas darstellt (Darstellung: durch leichtes Erwärmen von ameisensaurem Natron, und langsames tropfenweise Zufliesenlassen von konzentrierter Schwefelsäure, wodurch die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd zerlegt wird), die verschiedenen, für die Darstellung erforderlichen Gefässe durch die Quecksilberluftpumpe evakuiert werden, sodaß in den das Kohlenoxyd aufzunehmenden Gasometer das reine Kohlenoxydgas eintritt.

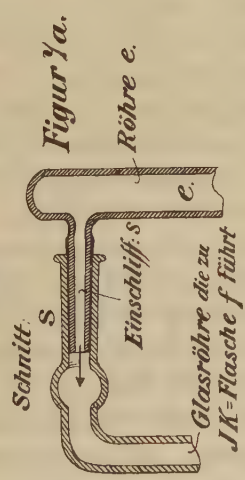
Zur Aufnahme der kohlenoxydhaltigen Luft dient eine geaichte etwas über 1 Liter fassende Glasflasche $\mathcal{A}$ (s. Fig. 6), die oben mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist; in der Bohrung steckt eine umgebogene Glasröhre mit Hahn r. Um diese Glasflasche mit der kohlenoxydhaltigen Luft zu füllen, füllt man sie zuerst durch Hochheben der Niveauflasche $\mathcal{B}$ mit Wasser, schließt dann den Hahn r, sodaß das Wasser in $\mathcal{A}$ stehen bleibt. Alsdann verbindet man durch ein kurzes Schlauchstück die Glasröhre r der Flasche $\mathcal{A}$ mit dem unteren Hahn d der Bürrette (r und d in gleiche Höhe gebracht), die die abgemessene Menge Kohlenoxyd enthält. Durch langsames Senken des Niveaugefässes c bringt man die Quecksilbersäule in der Bürette zum Fallen und dies so tief, daß die Durchbohrung des Hahn d gerade noch mit Quecksilber gefüllt ist; nun dreht man den Hahn d um 90°, sodaß die Verbindung zwischen Bürette und der die kohlenoxydhaltige Luft aufzunehmende Glasflasche hergestellt ist. Durch Senken der Niveauflasche $\mathcal{B}$ — so tief, daß das Niveau in $\mathcal{B}$ weit unter Niveau $\mathcal{A}$ liegt — und Oeffnen des Hahn r der Flasche $\mathcal{A}$ und Hahn e der Bürette wird das Kohlenoxyd samt der heftig eingesogenen Außenluft in die Glasflasche $\mathcal{A}$ hereingesaugt. Wenn nun Flasche $\mathcal{A}$ so weit gefüllt ist, daß der Inhalt gerade 1 Liter beträgt, wird der Hahn r geschlossen und Glasflasche von Bürette getrennt. Diese kohlenoxydhaltige Luft in der Flasche $\mathcal{A}$ wird nun einer der im folgenden ausgeführten Bestimmungsmethode unterworfen; durch Druckflasche $\mathcal{B}$

wird das Gas ausgetrieben und durch Hahn r wird die Geschwindigkeit des austretenden Gases reguliert.

Bei Ausführung meiner Versuche zur Bestimmung des Kohlenoxyds durch Jodsäureanhydrit leitete ich die kohlen-



Figur 7.



Figur 7a.

oxydhaltige Luft aus der großen Flasche A (s. Fig. 7) durch die Kaliwaschflasche a, dann durch die U-Röhre b, die mit

von konzentrierter Schwefelsäure getränktem Bimstein gefüllt ist, nach der kleinen leeren Flasche *c*, durch die Chlorcalciumröhre *d* und jetzt durch die im Oelbad auf 150 - 160°*) erhitzte mit Jodsäureanhydrit-Pulver gefüllte U-Röhre und endlich zur Absorptionsflasche *f*, die mit Jodkaliumlösung gefüllt ist. Ich möchte hierbei erwähnen, daß es unbedingt nötig ist, daß beim Füllen der U-Röhre mit Jodsäureanhydritpulver diese Substanz durch beigefügte Glaswolle gelockert wird, damit der Gasstrom diese U-Röhre passieren kann. In der Wasserflasche *a* und in der U-Röhre *b* wird die kohlenoxydhaltige Luft von evtl. vorhandenem Staub oder organischen Substanzen gereinigt; Gase, wie schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff etc., die alle auf das Jodsäureanhydrit einwirken würden, werden zurückgehalten; die leere Flasche *c* ist deshalb eingeschaltet, um zu verhindern, daß evtl. mitgerissene Schwefelsäure in die nachfolgende Chlorcalciumröhre *d* gelangt, wodurch eine Zersetzung des Chlorcalciums eintreten würde, was wiederum auf das Jodsäureanhydrit reduzierend einwirken würde. In der Chlorcalciumröhre wird das Gas getrocknet; in der Jodsäureanhydritröhre endlich erfolgt die Zersetzung des Jodsäureanhydrits; das Kohlenoxyd wird zu Kohlensäure, und Jod wird frei; das frei gewordene Jod wird in Jodkaliumlösung in der Flasche *f* aufgefangen; um zu verhindern, daß das ausgeschiedene Jod sich an den kalten Stellen in sublimierter Form ausscheidet, ist es ratsam, die zur Jodkaliumflasche führende Glasröhre öfters leicht zu erwärmen. Um sicher zu sein, daß auch tatsächlich alles ausgeschiedene Jod in der Jodkaliumlösung aufgenommen wird und sich nicht niederschlägt, habe ich die Verbindung zwischen der Jodsäureanhydrit-U-Röhre und der Jodkaliumflasche derart hergestellt, daß das seitliche Ansatzrohr der U-Röhre in die zur Jodkaliumflasche führende Glasröhre genau eingeschliffen ist (s. Fig. 7 a); ferner möchte ich erwähnen, daß auch das seitliche Ansatzrohr der U-Röhre, das mit der Chlorcalciumröhre verbunden ist, nicht zu kurz

*) Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich Jodsäureanhydrit bei etwa 200° zu zersetzen beginnt.

sein soll, weil sonst, was mir anfänglich passierte, infolge der vom Oelbade ausstrahlenden Wärme eine Zersetzung des verbindenden Gummischlauchs und damit eine reduzierende Einwirkung auf das Jodsäureanhydrit eintreten könnte.

Beim Austreiben der kohlenoxydhaltigen Luft aus $\mathcal{A}$ läßt man das Wasser aus $\mathcal{B}$ solange zufließen, bis solches gerade in die Zuleitungsröhre der Waschflasche a eintritt; alsdann trennt man Flasche $\mathcal{A}$ von der Waschflasche a, um erstere mit reiner Luft zu füllen, nachdem man zuvor den Verbindungsschlauch von $\mathcal{A}$ und a durch Quetschhahn q geschlossen hat, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten in den einzelnen Apparaten — infolge des aufgehobenen Druckes, herrührend von der Niveauflasche $\mathcal{B}$ — und damit ein Austreten der kohlenoxydhaltigen Luft an die äußere Atmosphäre zu verhindern. Mit frischer Luft wird nun solange nachgespült, bis keine Jodausscheidung und damit keine weitere Gelbfärbung der Jodkaliumlösung mehr eintritt. Das ausgeschiedene, in der Jodkaliumlösung aufgenommene Jod wird nun nach Beendigung des Versuches titrimetrisch durch $^1/_{100}$ Normal Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt. Aus der Menge der gebrauchten Thiosulfatlösung berechnet sich die Menge des ausgeschiedenen Jods und damit die ursprünglich vorhandene Kohlenoxydmenge. 1 ccm $^1/_{100}$ Normal Thiosulfatlösung ist nötig für die Titration von 0,00127 g Jod; ferner gilt, daß 1 ccm Kohlenoxyd 0,00227 g Jod frei macht.

Beispiel: Zur Titration des ausgeschiedenen Jods gebraucht 2,71 ccm $^1/_{100}$ Normal Thiosulfatlösung; dem entspricht eine Jodmenge von 2,71 × 0,00127 = 0,0034417 g Jod; diese Jodmenge wurde frei gemacht durch 0,0034417 : 0,00227 = 1,515 ccm Kohlenoxyd.

Es ist ratsam, um den Farbenumschlag bei der Titration deutlich sichtbar zu gestalten, die durch das aufgelöste Jod hervorgerufene gelbe Farbe der Jodkaliumlösung durch etwas Stärkelösung blau zu färben.

Versuchstabelle:

Angewandte Kohlenoxydmenge in ccm auf 1000 ccm Luft	Zur Titrat. d. ausgesch. Jods. gebrauchte $^1/_{100}$ Normal Thiosulfatlösung in ccm	Die durch Titrat. gefund. Kohlenoxydmenge in ccm	Fehlergrösse in ccm	Fehlergrösse in % ausgedrückt
1,51 ccm	2,71 ccm	1,515 ccm	0,005	0,0005 %
1,00 „	1,79 „	1,00 „	0,000	0,0001 %
0,45 „	0,81 „	0,453 „	0,003	0,0003 %
0,10 „	0,19 „	0,106 „	0,006	0,0006 %
2,50 „	4,47 „	2,50 „	0,000	0,0000 %
3,62 „	6,46 „	3,614 „	0,006	0,0006 %
0,17 „	0,33 „	0,18 „	0,010	0,0010 %
0,07 „	0,13 „	0,073 „	0,003	0,0003 %

Versuche mit kleineren Mengen ausgeführt, ergeben keine brauchbaren Resultate mehr.

Wie aus Tabelle ersichtlich, erhält man mit der Bestimmungsmethode durch Jodsäureanhydrit äußerst genaue Werte; die höchste Fehlergröße beträgt 0,0010 %; diese Methode ermöglicht es ferner, daß äußerst kleine Mengen Kohlenoxyd bis 0,07 ccm noch bestimmt werden können; da eben die geringste Menge von Jod durch vorherige Blaufärbung mit Stärkekleister tritrimetrisch bestimmt werden kann. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß die Versuchsdauer sehr lange Zeit beansprucht, da die kohlenoxydhaltige Luft nur sehr langsam durch die Jodsäureanhydritröhre geleitet werden darf, um sicher zu sein, daß die Reaktion eine vollständige ist. Die Versuchsdauer beansprucht etwa fünf Stunden. Es ist wohl vorteilhaft, die Jodsäureanhydritröhre möglichst groß und die übrigen Gefässe der Apparatur so klein als tunlich zu nehmen, um eine möglichst kurze Versuchsdauer zu erzielen. Bemerken möchte ich noch, daß, wenn bei Ausführung des Versuches die Jodausscheidung aufgehört hat, die Jodkaliumflasche von der U-Röhre sogleich zu trennen ist, um – infolge der Abkühlung der U-Röhre – ein Zurücksteigen der Jodkaliumlösung in diese U-Röhre,

wodurch natürlich die Substanz zerstört werden würde, zu verhüten. Es ist ferner zu beachten, daß das Jodsäureanhydrit vor Feuchtwerden und vor Eindringen von Staub geschützt aufzubewahren ist. Vor Beginn des eigentlichen Versuches ist stets ein solcher mit reiner Luft anzustellen; sollte sich dabei eine Jodausscheidung — erkenntlich am Gelbwerden der Jodkaliumlösung — ergeben, so muß dieser Versuch mit reiner Luft solange fortgesetzt werden, bis die Jodkaliumlösung wasserhell bleibt; erst dann kann mit den Kohlenoxydbestimmungsversuchen begonnen werden.

Für die Kohlenoxydbestimmung durch Jodsäureanhydrit hat Goutal*) einen leicht transportablen, in einem Holzkasten eingebauten Apparat konstruiert; der Hauptteil ist eine mit 25 g chemisch reiner, trockener Jodsäureanhydrit gefüllte enge Röhre, die, wenn außer Gebrauch auf der einen Seite durch einen Glashahn, auf der anderen durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen ist.

Die Jodsäureanhydritmethode zur Bestimmung von Kohlenoxyd wurde auch mit gutem Erfolg von Kissling, Toth**) und von Marcelet***) zur Bestimmung des Kohlenoxyds im Tabakrauch benützt.

Als eine weitere brauchbare Methode zum Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd kann die durch Kohlenoxyd bei Anwendung verschiedener *Metallsalze* und *Metalloxyde* hervorgerufene Reaktion — Reduktion der Metallverbindungen und Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure — angesehen werden. Zum Nachweis von Spuren von Kohlenoxydgas in der Luft gibt Berthelot†) und

*) „Appareil pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air". Annal. de Chim. analyt. appl. 15 1—7. 1910.

**) „Beiträge zur Kohlenoxydbestimmung im Tabakrauch". Chem. Ztg. 31. 98/99. 1907.

„Die Bestimmung des Kohlenoxyds im Tabakrauch". Chem. Ztg. 32. 717—18. 1908.

***) „Ueber die Bestimmung des Kohlenoxyds insb. im Tabakrauch". Bull. Soc. chim. de France 3. 556—58. . . C. C. 1908 I 2113.

†) Sur une réaction de l'oxyde de carbone". C. R. 112. 597 bis 99. 1891; Anal. Ch. 34. 95.

auch Habermann*) amoniakalische Silbernitratlösung an; bei Gegenwart von Kohlenoxyd scheidet sich schwarzes Silber ab. Es dürfen natürlich bei diesem Nachweis von Kohlenoxyd keine andere reduzierende Gase zugegen sein. Andere empfindliche Reagensmittel für Kohlenoxydnachweis sind OsO_4, ferner $KMnO_4$, ferner $AuCl_3$; hierbei wird immer schwarzes oder braunes Metall ausgeschieden. Auf dieser Reduktion beruht ja auch die gastechnische Methode der Kohlenoxydbestimmungen durch Palladiumchlorür (s. S. 11—13). Als fernere Reaktion für Kohlenoxyd kann Platinchlorür gelten; es entsteht dabei ein dunkelfarbiger Niederschlag von einer anderen Chlorverbindung (nicht Metallausscheidung). Zum Nachweis geringer Spuren von Kohlenoxyd gibt Mermel**) eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Kaliumpermanganatlösung an. Die außerordentlich verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird durch äußerst geringe Mengen Kohlenoxyd entfärbt. Es ist allerdings einige Vorsicht erforderlich, da auch organische Substanzen auf Permanganat reduzierend einwirken. Ebenso wirken nach Gautier***) Acetylen, Leuchtgas und schwefelhaltige Gase reduzierend auf Permanganatlösung ein.

Déjust†) verwendet zum Nachweis von Kohlenoxyd eine farblose Lösung von Silberoxyd in Amoniak. Es schwärzt sich beim Durchleiten von kohlenoxydhaltiger Luft die Lösung unter Abscheidung von Silber. Schlagdenhauffen und Pagel††) erzielten durch Kohlenoxyd eine Reduktion des Silberoxyds bei 60°, des Kupferoxyds bei 300°.

---

*) „Empfindliches Reagens von Kohlenoxyd". C. C. 1892 II. 197.

**) „Une réaction de l'oxyde de carbone". C. R. 124. 621—24. . . . C. C. 1897 I. 827.

***) „Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes". C. R. 126. 871—75.

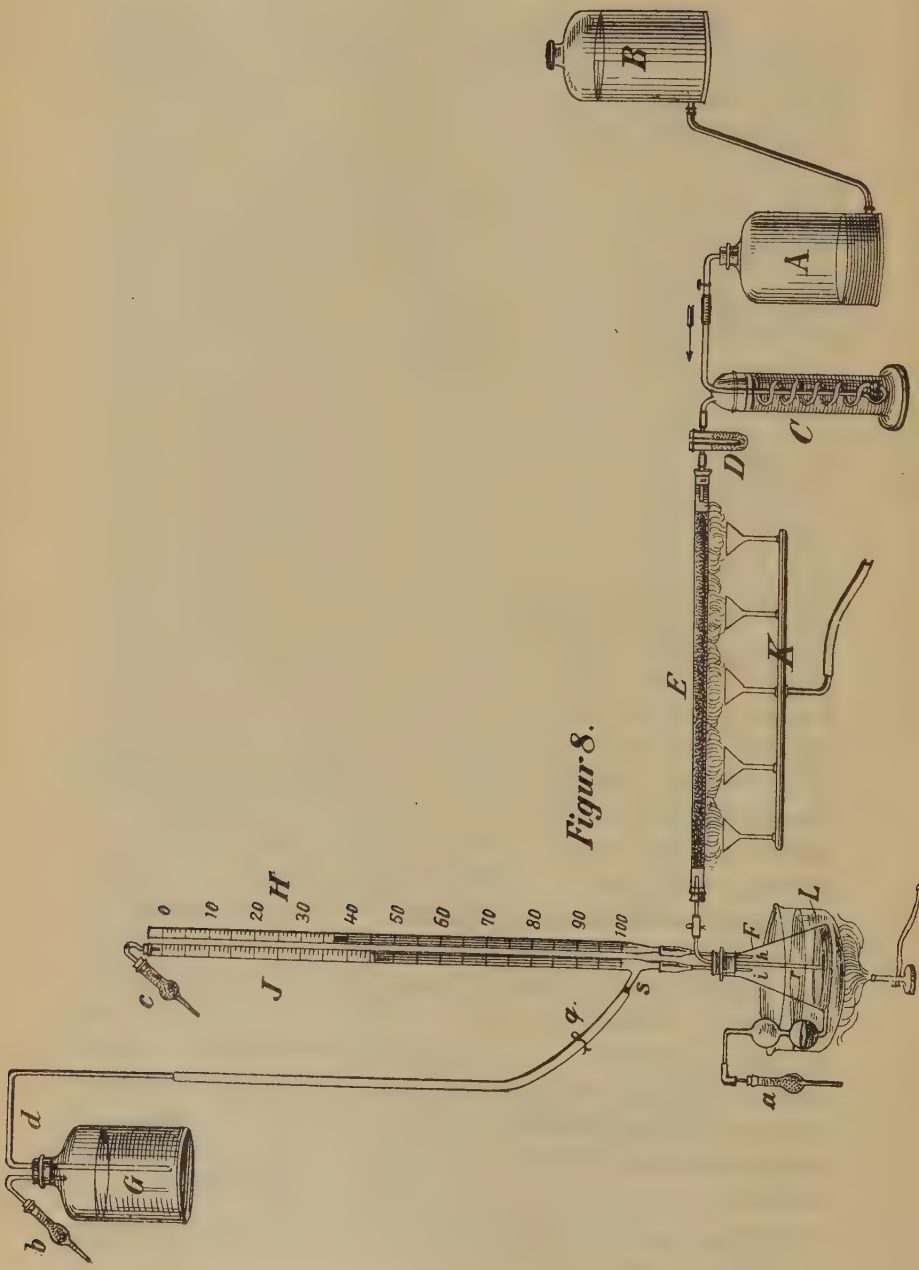
†) „Action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde d'argent. Son application pour déceler des traces de ce gaz dans l'atmosphère". C. R. 140. 1250—52. . .

††) „Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de carbone". C. R. 128. 309—12.

Auf diese Reaktion gründet sich eine weitere Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd, indem man das Kohlenoxyd durch *Metalloxyd* in Kohlensäure verwandelt und diese dann titrimetrisch bestimmt.

Die kohlenoxydhaltige Luft wird aus der Flasche $\mathcal{A}$ (s. Fig. 8) durch die Spiral-Absorptions-Flasche $\mathcal{C}$, die mit Kalilauge gefüllt ist, geleitet; hier wird die Kohlensäure der Luft absorbiert (um sicher zu sein, daß die Absorption der Kohlensäure der Luft vollständig ist, ist es ratsam, keine gewöhnliche Wasserflasche zu benützen). In der nachfolgenden mit Schwefelsäure-Bimstein gefüllten U-Röhre wird der Gasstrom von organischen Substanzen etc. gereinigt und dringt nun in die mit *Kupferoxyd* (zuvor stark und längere Zeit ausgeglüht) gefüllte Glasröhre $\mathcal{E}$ (Durchmesser 8—10 mm, Länge 450—500 mm); hier wird das Kohlenoxyd infolge Reduktion des auf Rotglut erhitzten Metalloxyds zu Kohlensäure umgewandelt, in der Volhard'schen Vorlage $\mathcal{F}$ in Baryumhydroxyd aufgefangen und nach dem Verfahren von Warburg*) titrimetrisch bestimmt. Die Erhitzung der Kupferoxydröhre (aus schwer schmelzbarem Glase) erfolgt durch 5 oder 6 hierfür geeignete Schlitzgasbrenner $\mathcal{K}$. Bei der Titration der gebildeten Kohlensäure nach Warburg handelt es sich darum, die Kohlensäure der Außenluft von der Barytlösung, die für die Aufnahme der gebildeten Kohlensäure bestimmt ist, fernzuhalten; dies geschieht durch folgende Einrichtung (s. Fig. 8): die Volhard'sche Vorlage $\mathcal{F}$, die durch eine angebrachte Natronkalkröhre a vor dem Eindringen der Kohlensäure der äußeren Luft geschützt ist, ist geschlossen mit einem Gummistopfen; in dessen Durchbohrungen stecken die beiden Ausflußröhren i und h der Büretten $\mathcal{J}$ und $\mathcal{H}$, und die Zuleitungsröhre r. Die Bürette $\mathcal{J}$ trägt oben, um die Aufnahme der Kohlensäure der Außenluft fernzuhalten, ebenfalls eine Natronkalkröhre c; unten ist sie mit einem seitlichen Ansatzrohr s versehen, das durch einen Gummischlauch mit dem Absteigerohr d der Flasche $\mathcal{G}$ verbunden ist. Die

*) „Massanalytische Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen". Z. f. Physiol. Chem. 61. 261—64. 1909.



Figur 8.

Flasche $\mathcal{C}$ enthält die Baryumhydroxydlösung, die wiederum durch eine Natronkalkröhre b vor dem Eintreten der Kohlensäure der Außenluft geschützt ist. Durch Oeffnen des Quetschhahn q wird die Bürette $\mathcal{J}$ mit der Barytlösung gefüllt; die andere Bürette $\mathcal{H}$ enthält die $^1/_{10}$ Normal bezw. $^1/_{100}$ Normal Oxalsäure (mehrmals umkristallisiert). Vor Beginn des eigentlichen Versuches wird durch die Apparatur reine Luft (etwa 1 Liter) durchgeleitet, sodaß die einzelnen Gefässe mit kohlensäurefreier Luft gefüllt sind. Jetzt erst beginnt man mit den eigentlichen Versuchen der Kohlenoxydbestimmung, nachdem man zuvor die Vorlage $\mathcal{F}$ mit einer abgemessenen aus der Bürette $\mathcal{J}$ zufließenden Menge Barytlösung — vom bekannten Titergehalt — gefüllt hat; die Vorlage wird in einem Wasserbade $\mathcal{L}$ auf etwa 80° erhitzt, da die Kohlensäureaufnahme — unter Bildung von Baryumcarbonat — in der Wärme viel rascher erfolgt als in der Kälte. Wenn alle kohlenoxydhaltige Luft aus der Flasche $\mathcal{A}$ ausgetrieben ist, wird mit frischer Luft (etwa 3 Liter) solange nachgespült, bis sicherlich keine Kohlensäureaufnahme durch das Baryumhydroxyd mehr stattfindet. Nun erfolgt die Bestimmung des ursprünglichen Kohlenoxyds durch Bestimmung der gebildeten Kohlensäure; dies geschieht durch Titration der übrig gebliebenen, nicht in Carbonat verwandelten Baryumhydroxydlösung mit der abgemessenen aus der Bürette $\mathcal{H}$ zufliesenden Oxalsäure; während der Titration ist die Vorlage zu schütteln; als Indicator dient Phenolphtaleïn das — ursprünglich in ganz geringer Menge in sehr wenig Alkohol aufgelöst — der Oxalsäure von vornherein vor der Titrierung beigegeben wurde (dies deshalb, um ein Hinzutreten von Kohlensäure der Außenluft zu vermeiden). Beim Zufließen des ersten Tropfens Oxalsäure färbt sich die Flüssigkeit in der Vorlage sofort rot, eben durch das der Oxalsäure beigegebene Phenolphtaleïn; man läßt nun solange Oxalsäure zufließen, bis die Rotfärbung aufhört. Es ist dabei zu beachten, daß die Titrierung möglichst rasch und noch in warmer Barytlösung vor sich geht; denn es zeigte sich bei Ausführung der Versuche, daß kurze Zeit nach Beendigung der Titration immer wieder Rot-

färbung auftrat, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß durch Freiwerden der Kohlensäure aus dem gebildeten Baryumcarbonat sich immer wieder Baryumhydroxyd bildete; dies kann natürlich leicht zu falschen Resultaten führen. Aus der gebrauchten Menge der $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure – bei Versuchen unter 1 ccm Kohlenoxydgehalt der Luft gebrauchte ich $^1/_{100}$ Normallösung — berechnet sich leicht die Menge des ursprünglichen Kohlenoxyds.

Beispiel:

In die Vorlage ließ man zur Aufnahme der gebildeten Kohlensäure 30 ccm Baryumhydroxyd zufließen; der Titer derselben ist 0,8 (es entsprechen 10 ccm Baryumhydroxyd 8 ccm $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure).

Diese 30 ccm Baryumhydroxyd brauchen zu ihrer Neutralisation $30 \times 0{,}8 = 24$ ccm $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure. Nach Aufnahme der gebildeten Kohlensäure wurde zur Titration der übergebliebenen Barytlösung gebraucht 22,19 ccm $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure. Also infolge der Umwandlung eines Teils des Baryumhydroxyds im Baryumcarbonat wurde zur Titration weniger gebraucht: $24 - 22{,}19 = 1{,}81$ ccm $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure. Diese Umwandlung des Baryumhydroxyds in Baryumcarbonat wurde hervorgerufen durch $1{,}81 : 0{,}72 = 2{,}51$ ccm des ursprünglichen Kohlenoxyds.

Versuchstabelle.

A) Kohlenoxyd bestimmt durch Titration der gebildeten Kohlensäure mit $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure.

Angewandte CO-Menge in ccm auf 1000 ccm Luft	Menged. i.d. Vorlage zugefloss. Ba (OH) in ccm	Die der Ba (OH) entspr. $^1/_{10}$ N. Oxalsäure-Meng. in ccm	Menge d. z. Titr. erford. Oxalsäure in ccm.	Differenz aus d. d. urspr. Menge Ba (OH) entspr. Oxalsäure und d. z. Titrierg. gebraucht. Oxalsäure in ccm	Die aus dies. Differenz berechnete CO-Menge in ccm	Die Fehler in % ausgedrückt
				(24,18 – 22,30) =	(1,88 : 0,72) =	
2,68 ccm	30,3 ccm	24,18 ccm	22,30 ccm	1,88	2,61 ccm	0,007 %
2,67 „	30.0 „	23,94 „	22,12 „	1,83	2,54 „	0,013 %
1,57 „	25,0 „	19,95 „	18,86 „	1,09	1,51 „	0,006 %
3,30 „	25,0 „	19,95 „	17,63 „	2,32	3,22 „	0,008 %

B) Kohlenoxyd bestimmt durch Titration der gebildeten Kohlensäure mit $^1/_{100}$ Normal Oxalsäure.
(Es entsprechen 10 ccm Baryumhydroyyd 8 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure).

Angewandte CO-Menge in ccm auf 1000 ccm Luft	Menge d.i.d. Vorlage zugefloss. Ba (OH) in ccm	Die der Ba (OH) entspr. $^1/_{10}$ N. Oxalsäur.-Meng. in ccm	Menge d. z. Titr. erford. Oxalsäure in ccm	Differenz aus d. d. urspr. Menge Ba (OH) entspr. Oxalsäure und d. z. Titrierg. gebraucht. Oxalsäure in ccm	Die aus dies. Differenz berechnete CO-Menge in ccm	Die Fehler in % ausgedrückt.
				(37,83 — 32,83 =)	(5,8 : 7,2 =)	
0,87 ccm	30 ccm	37,83 ccm	32,83 ccm	5,8	0,80	0,007 %
0,55 „	30 „	37,83 „	35,63 „	3,2	0,44	0,011 %

Diese Bestimmungsmethode kann nur angewendet werden, wenn die Luft von allen sonstigen reduzierenden Gasen frei ist; etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe wären zuvor durch rauchende konzentrierte Schwefelsäure zu absorbieren. Die Genauigkeit dieser Methode ist bedeutend geringer als bei der Jodsäureanhydritmethode. Pro Liter Luft schwankt der Fehler zwischen 0,006 % und 0,013 %; Versuchsdauer etwa 3 Stunden.

Die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure kann auch erreicht werden durch sogenannte *katalytisch wirkende Substanzen;* auf dieser Eigenschaft einiger Stoffe, wie Platin oder Palladium, in der Wärme oxydierend, zu wirken, ohne dabei selbst eine Aenderung ihrer Zusammensetzung zu erfahren — sogenannte Kontaktwirkung, — beruht eine weitere Methode der Kohlenoxydbestimmung; auch hier handelt es sich wiederum die gebildete Kohlensäure zu bestimmen.

In der technischen Gasanalyse erzielt man mit dieser Bestimmungsmethode, wie im vorausgehenden ausgeführt, recht gute Resultate; es wird dabei Kohlenoxyd durch glühenden *Platindraht* zu Kohlensäure verbrannt und volumetrisch bestimmt (s. S. 14—20; Verfahren nach Dennis und Hopkins und nach Kohn-Abrest).

Winkler und Drehschmid benützen, wie ebenfalls im Vorausgegangenen ausgeführt (s. S. 9), bei der gastechnischen Bestimmungsmethode, Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür, erhitztes *Palladiumasbest,* um den von Kupferchlorür nicht absorbierten Kohlenoxydgasrest zu Kohlensäure zu verbrennen.

Auf dieser Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure durch erhitztes *Palladium* gründet sich die Bestimmungsmethode für kleine Mengen von Kohlenoxyd von Spitta*). Es handelt sich dabei darum, durch Darbietung einer großen Oxydationsfläche die Oxydation rasch vor sich gehen zu lassen; Spitta vermeidet es, Sperrflüssigkeiten zu verwenden wegen der Gefahr der Absorption (wenn auch ganz minimaler Mengen) des Kohlenoxyds durch diese Sperrflüssigkeit. Der Apparat besteht aus einer 10 - 11 Liter fassenden geaichten Glasflasche, die durch ein eingeschliffenes, weites Verschlußstück verschlossen ist. Dieses Verschlußstück ist durchbohrt einmal von zwei eingeschmolzenen Glasröhren, deren eine, das Zuleitungsrohr, bis auf den Boden der Flasche geht; die andere endigt direkt unter der Kuppel des Verschlußstückes; beide Röhren sind durch Glashahn verschließbar; ferner sind zwei Kupferdrähte eingeschmolzen; diese dienen fürs erste zum Durchleiten des elektrischen Stromes und dann zum Halten des Oxydationskörpers; der eine kurze Draht endet in einem Haken, an dem der Oxydationskörper befestigt wird; der andere längere Draht ist mit einem platinierten trichterförmigen Kupferblech versehen, um den Oxydationskörper zu tragen. Der Oxydationskörper besteht aus einem ca. 19 cm langen, 14 mm dicken allseitig geschlossenen Glascylinder aus widerstandsfähigem Hartglas. In denselben ist eingeschmolzen ein Thermometer, das die Skala 100 – 360° trägt. Der eingeschmolzene Teil des Thermometers ist umgeben von einer etwa 0,5 mm dicken Nickelindrahtspirale, diese ist durch in das Glas eingeschmolzene Platinösen mit den Kupferdrähten verbunden. Der Glascylinder trägt unten einen Wulst, auf

*) „Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft". Archiv. f. Hyg. Bd. XLVI 284—310. 1903.

welchem der Metallcylinder, Durchmesser 15 mm, der leicht über den Glaszylinder geschoben werden kann, sitzt. Er besteht aus genietetem Silberblech, dessen Außenseite mit schwarzem metallischem Palladium überzogen ist (Palladiumüberzug auf elektrochemischem Wege hergestellt.) Das ganze Verschlußstück ist mit dem anhängenden Teil leicht aus der Flasche herauszunehmen. Diese Flasche wird, nachdem man sie zuvor leer gepumpt hat, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, indem man sie zuerst durch ein mit Natronkalk gefüllten Absorptionsturm streichen läßt, um die Kohlensäure der Luft zurückzuhalten. Damit die Verbrennung des Kohlenoxyds vollständig und rasch vor sich geht, fügt man der kohlenoxydhaltigen Luft reines Wasserstoffgas (etwa 20 ccm) bei. Alsdann wird durch Einschalten des elektrischen Stromes die Nickelinspirale — mehr oder minder stark, je nach der Stromstärke — erhitzt; die Temperatur ist ersichtlich an dem eingeschmolzenen Thermometer; es erwärmt sich dementsprechend die Glaswand des Cylinders, der übergeschobene Metallcylinder mit dem Palladiumüberzug, es erwärmt sich schließlich die Luft an der Palladiumfläche, und es entsteht im Innern der Flasche eine continuierliche Luftzirkulation, wodurch allmählich alle Teile der Luft mit der heißen Palladiumfläche in Berührung kommen, sodaß schließlich alles vorhandene Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt wird; Verbrennungsdauer etwa $1^1/_2$—2 Stunden. Die Temperatur, die für die Verbrennung des Kohlenoxyds wünschenswert ist, beträgt 150—160°. Das in den Glasczylindern eingeschmolzene Thermometer gibt natürlich nicht die Temperatur der Palladiumoberfläche an. Letztere ist natürlich stets niedriger temperiert; dagegen gibt das Thermometer die Temperaturschwankungen, die sich natürlich auch der Mantelfläche mitteilen, an. Um die gewünschte Temperatur — 150°—160° — der Mantelfläche zu erzielen und testzustellen, ist es angebracht, Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt auf die heiße Mantelfläche aufzutragen; als solche Substanzen eignen sich Zitronensäure, welche bei 154° und Rohrzucker, der bei 160° schmilzt. Will man höhere Temperaturen, so kann man dem-

entsprechend höher schmelzbare Substanzen benützen. Falls keine Kohlenwasserstoffe oder sonstige leicht oxydierende Gase vorhanden sind, so mag es zweckmäßig sein, höhere Temperaturen für die Verbrennung des Kohlenoxyds zu wählen, weil dadurch die Verbrennung rascher vor sich geht. Die Variation der Temperatur geschieht am besten durch Einschalten eines Rheostaten. Wenn die vollständige Verbrennung des Kohlenoxyds beendigt, kühlt man die Flasche unter der Wasserleitung ab, um den mäßigen Ueberdruck infolge der Erwärmung zu beseitigen, und nun läßt man durch die lange Glasröhre Barytwasser von bekannter Konzentration zufließen. Dann wird die Flasche einige Zeit, etwa 20 Minuten, geschüttelt und umgeschwenkt; eine Benetzung des Oxydationskörpers ist dabei zu vermeiden. Wenn die Kohlensäureaufnahme beendigt ist, wird das Barytwasser (+ etwaigem Kondenswasser) aus der Flasche wieder herausgesaugt (am einfachsten durch eine Wasserstrahlpumpe), in einer Flasche aufgefangen und nach Absitzenlassen des festen Baryumcarbonats die klare überstehende, überschüssige Barytlösung titrimetrisch durch Oxalsäure bestimmt; aus der für die Titrierung gebrauchten Oxalsäuremenge kann dann die ursprüngliche Kohlenoxydmenge berechnet werden (s. S. 37—38). Enthält die Luft noch Kohlenwasserstoffe, so ist dies für die Kohlenoxydbestimmung, falls man mit der Temperatur nicht über 160° hinausgeht, belanglos, da diese Kohlenwasserstoffe erst bei höheren Temperaturen sich zersetzen*). Spitta konnte noch bei einer Verdünnung von 1 : 37 000 das Kohlenoxyd naehweisen. Was die Dauer des Versuches anbelangt,

*) Spitta hat Versuche nach dieser Richtung hin angestellt und gefunden, daß

1) Kohlenoxyd von 125° an zu Kohlensäure oxydiert,
2) Penzoldämpfe werden zwischen 210° und 220° oxydiert
3) Alkoholdämpfe „ 220° „ 230° „
4) Aethyläther „ 180° „ 200° „
5) Petroläther „ 190° „ 210° „
6) Acetylen „ 250° „ 300° „
7) Aethylen zeigte bei 300° noch keine Oxydation
8) Methan „ erst über 400° Veränderung.

so hängt dieselbe ab von dem zu untersuchenden Luftvolumen, der Größe des Oxydationskörpers und der Temperatur, bei der die Verbrennung erfolgt. Spitta führt aus, daß sein Apparat auch erlaubt, durch Variierung der Temperaturen, mit ausreichender Genauigkeit auch andere verbrennbare Substanzen in der Luft in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Um dies in praktischen Fällen zu erproben, hat Spitta die Verbrennungsprodukte des Auerbrenners und der Petroleumlampe, sowie mit Tabakrauch geschwängerte Luft der Untersuchung unterworfen und günstige Resultate erhalten. Ich befürchte allerdings, daß die titrimetrische Kohlensäurebestimmung, wie sie Spitta ausführt, leicht Fehlern zugänglich ist und für ganz exakte Versuche bei sehr geringen Mengen ursprünglichen Kohlenoxyds nicht zuverlässig ist. Ferner möchte ich erwähnen, daß die Herstellung des Apparates sehr schwierig und sehr kostspielig ist.

Drehschmid und Winkler*) benützen zur Bestimmung des Kohlenoxyds eine 10 cm lange und 2 mm dicke *Platinkapillare*, die durch 3—4 dünne Platindrähte fast vollständig gefüllt ist. Diese Platinkapillare wird durch eine gewöhnliche Gasflamme zur Rotglut gebracht und die kohlenoxydhaltige Luft durchgeleitet, wodurch Kohlenoxyd zur Kohlensäure verbrennt; letztere wird wiederum titrimetrisch bestimmt. Es wird angegeben, daß diese Methode auch sehr geringe Mengen Kohlenoxyd scharf zu bestimmen gestattet.

Diese Methode bestimmte mich, Kohlenoxydbestimmungen durch Verbrennen von Kohlenoxyd zu Kohlensäure statt mit der Platinkapillare mit *Platinasbest* auszuführen. Die Apparatur und die Ausführung der Versuche ist ganz analog der für die Bestimmungsmethode durch glühendes Kupferoxyd (s. S. 35—39). Die Kupferoxydglasröhre *C* (s. Fig. 8) ist einfach ersetzt durch eine dickwandige, schwer schmelzbare enge Glasröhre, (lichte Weite 3—4 mm), die mit Platinasbest ziemlich dicht gefüllt ist, sodaß die Luft in langsamem Strom hindurchziehen kann. (Glasröhre vorsichtig mit dem Platin-

*) „Biologische Gasanalyse" von Franz Müller. Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden Bd. III. 555. 1910.

asbest füllen, damit keine Verstopfung eintritt). Diese Platinasbeströhre wird ebenfalls bis zur Rotglut erhitzt. Es gelten im übrigen für diese Bestimmungsmethode genau dieselben Bedingungen und Anordnungen wie für die Bestimmungsmethode durch Kupferoxyd.

Versuchstabelle.

A) CO bestimmt durch Titration der gebildeten Kohlensäure mit $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure. (Titer d. Ba (OH) : 10 ccm entsprechen 8 ccm Oxalsäure).

Angewandte CO-Menge in ccm auf 1000 ccm Luft	Menge d. i. d. Vorlage zugefloss.; BaOH in ccm	Die d. BaOH entsprech. $^1/_{10}$N.-Oxals. Menge in ccm	Menge der z. Titr. erforderl Oxalsäure i. ccm	Differenz aus d. ursprüngl. Menge BaOH entsprech. Oxals. und d. z. Titrg. gebraucht. Oxals. in ccm	D. aus d. Differ. berech. Co-Menge in ccm	Die Fehler in % ausgedrückt
					(1,92 : 0,72)	
2,77 ccm	20 ccm	15 96 ccm	14 04 ccm	1,92 ccm	2,67 ccm	0,010
5,51 „	20 „	15,96 „	12 12 „	3,84 „	5,33 „	0,018
2.73 „	30 „	23,94 „	22,06 „	1 88 „	2,61 „	0,012
1,63 „	30 „	23,94 „	22,82 „	1,12 „	1 55 „	0,008

B) Kohlenoxyd bestimmt durch Titration der gebildeten Kohlensäure mit $^1/_{100}$ Normal Oxalsäure. (Titer der Ba (OH) Lösung: 10 ccm entsprechen 8 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure.)

					(2,00 : 7,2)	
0,35 ccm	25 ccm	33,62 ccm	31,62 ccm	2,00 ccm	0,28 ccm	0,007
0,71 „	25 „	33,62 „	29,12 „	4,50 „	0,625 „	0,095

Die Genauigkeit dieser Methode ist geringer als bei der Kohlenoxydbestimmung durch Kupferoxyd. Der Fehler schwankt pro Liter Luft zwischen 0,007 und 0,018 %.

Versuche zur Bestimmung des Kohlenoxyds durch stark oxydierend wirkende Substanzen, wie *Chromsäure*, das Kohlenoxyd in Kohlensäure zu verwandeln, führten nicht zu den erwarteten günstigen Resultaten. Ludwig*) gibt nämlich an, daß er hiermit sehr gute Resultate erzielte. Er leitete die kohlenoxydhaltige Luft durch 6 mit einander verbundene

*) Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen", Liebigs Ann. 162. 47. 1872.

U-Röhren, die mit Bimstein und mit gesättigter Chromsäure gefüllt waren und in einem Wasserbade auf 80° erhitzt wurden. Ich führte derartige Versuche in verschiedener Form aus; ich leitete die kohlenoxydhaltige Luft durch einige große, mit Bimstein und konzentrierter Chromsäure gefüllte, auf 80° erhitzte Spiralröhren, dann wieder durch mehrere mit Bimstein und Gemisch von Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure gefüllte, auf 80° erhitzte U-Röhren, um dann die gebildete Kohlensäure (in ganz derselben Weise, wie bei den Bestimmungsmethoden durch Kupferoxyd und Platinasbest) in Barytwasser aufzufangen und nach Angabe von Warburg titrimetrisch zu bestimmen. Ich konnte aber keine richtigen Resultate erzielen, sondern fand immer bedeutend weniger Kohlensäure bezw. Kohlenoxyd als angewandt; es ist mir nicht gelungen, mit dieser Methode befriedigende Werte zu erhalten. Im übrigen gibt auch Schlagdenhauffen und Pagel*), die nach dieser Richtung hin Versuche ausführten, an, daß sie weder mit Molydän-, *Chrom-*, Arsen- noch Antimon- oder Zinn-Säure, selbst bei 300°, eine vollständige Oxydation des Kohlenoxyds erreichen konnten. Auch Gautier**) gibt an, daß Kohlenoxyd durch Chromsäure nicht vollständig oxydiert wird.

Wenn man die bisher beschriebenen Methoden zur Kohlenoxydbestimmung, durch Jodsäureanhydrit, durch Metalloxyd, durch katalytisch wirkende Substanz, auf ihre Genauigkeit hin vergleicht, so verdient entschieden die Jodsäureanhydritmethode weitaus den Vorzug, vor allem, wenn es sich um die Bestimmung von ganz minimalen Mengen oder gar Spuren von Kohlenoxyd handelt, da eben die minimalste Menge von ausgeschiedenem Jod, in Jodkalium aufgefangen, durch Stärkelösung eine deutlich sichtbare blaue Farbe gibt und dann titrimetrisch leicht bestimmt werden kann; der Nachteil der Jodsäureanhydritmethode liegt darin, daß sie eine ziemlich lange Zeitdauer für den Versuch beansprucht.

*) „Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de carbone". C. R. 128. 309. 1899

**) „Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes". C. R. 126. 874.

Im folgenden habe ich *Kohlenoxydbestimmungen bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen* wie Methan, Acetylen und Aethylen*), also in Gegenwart von Gasen, wie man solche häufig in Bergwerksluft findet, ausgeführt. Ich habe mich hierbei auf die Kohlenoxydbestimmung durch Jodsäureanhydrit beschränkt (es ließen sich natürlich auch die anderen Methoden dazu verwenden). Zuerst habe ich einige Vorversuche mit diesen Kohlenwasserstoffen ausgeführt, analog den Versuchen und mit Hilfe derselben Apparatur (s. Fig. 7, S. 29) wie bei der Kohlenoxydbestimmung in der Luft durch Jodsäureanhydrit, um festzustellen, ob diese Kohlenwasserstoffe auf das Jodsäureanhydrit zersetzend einwirken. Ich fand die von Gautier gemachten Angaben (s. S. 22), daß Acetylen wie auch Aethylen, dagegen nicht Methan das Jodsäureanhydrit reduzieren, bestätigt. Um den störenden Einfluß — reduzierende Einwirkung auf Jodsäureanhydrit — dieser Kohlenwasserstoffe zu beseitigen, müssen sie durch konzentrierte rauchende Schwefelsäure absorbiert werden. Bei Ausführung von Versuchen zur Feststellung, ob auch wirklich vollständige Absorption dieser Kohlenwasserstoffe durch die rauchende Schwefelsäure — vor die Kaliwaschflasche (s. Fig. 7) wird eine Spiralabsorptionsflasche (s. Fig. 8, Flasche *C*) mit konzentrierter rauchender Schwefelsäure eingeschaltet — stattfindet, stellte ich anfänglich noch immer eine Jodausscheidung fest, was darauf zurückzuführen ist, daß die von der rauchenden Schwefelsäure stets abgegebenen Schwefeldioxyd- und Schwefeltrioxyddämpfe in der Kaliwaschflasche nicht vollständig zurückgehalten wurden, und so nun

*) *Methan* dargestellt durch Erhitzen von ausgeglühten Natriumacetat mit Natronkalk im Jenenser Kolben.

Acetylen dargestellt aus Calciumcarbid und Wasser; Reinigen von Amoniak, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siciliumwasserstoff durch Waschen mit Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Silbernitrat. $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

Aethylen dargestellt, indem man ein Gemisch von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, durch gewönlichen Sand breiartig gemacht in einem Kolben mäßig erwärmt. Gereinigt durch Wasser und konzent. Schwefelsäure. $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$.

direkt, oder indirekt durch das Chlorcalcium, auf das Jodsäureanhydrit einwirkten; dieser Uebelstand wurde dadurch beseitigt, daß ich zwischen der rauchenden Schwefelsäureflasche und der Kaliflasche eine größere mit Watte und destilliertem Wasser gefüllte U-Röhre einschaltete, wodurch die Schwefeldioxyd- und die Schwefeltrioxyddämpfe vollständig zurückgehalten wurden; die Jodausscheidung hörte auf. Versuche zur Bestimmung des Kohlenoxyds in kohlenoxydhaltiger Luft, der in wechselnden Mengen Methan, Acetylen und Aethylen beigemengt waren, ergaben stets nur so viel Jodausscheidung, daß die hieraus berechnete Kohlenoxydmenge der angewandten entsprach.

Versuchstabelle.

Angewendete Menge des Gemisches Kohlenoyd, Methan, Aethylen u. Acetylen in ccm auf 1000 ccm Luft	Z. Titrat. d. ausgeschiedenen Jods gebr, 1/100 Normal Thiosalftlsg. in ccm	Die d. Titrat. gef. Kohlenoxydmenge in ccm	Fehlergrösse in ccm	Fehlergrösse in % ausgedrückt
2,81 ccm CO 3,2 „ CH_4 1,7 „ C_2H_2 2,5 „ C_2H_4	5 00 ccm	2,79 ccm	0,02 ccm	0,002 %
1,6 „ CO 4,2 „ CH_4 3,5 „ C_2H_2 1,8 „ C_2H_4	2 87 ccm	1,6 ccm	0,00 ccm	—
0,7 „ CO 2,5 „ CH_4 1,9 „ C_2H_2 3,3 „ C_2H_4	1,28 ccm	0,715 ccm	0,005 ccm	0.0005
0,2 „ CO 1.7 „ CH_4 3,4 „ C_2H_2 1,3 „ C_2H_4	0,36 ccm	0,21 ccm	0,01 ccm	0.001

Für praktische Zwecke zur Untersuchung der Luft in Bergwerken auf Kohlenoxyd wegen seiner großen Vergiftungsgefahr — ist es wohl einfacher und bequemer, das ausgeschiedene Jod nach der Methode von Lévy und Pécoul

(s. S. 18) in Chloroform aufzufangen und durch kolorimetrischen Vergleich mit bekannten Vergleichslösungen zu bestimmen; ferner wäre es wohl zweckmäßig, bei diesen Vergleichslösungen den Grad der Schädlichkeit beim Einatmen dieses giftigen Gases anzugeben, um einer etwaigen Kohlenoxydvergiftung vorzubeugen. Für Ausführung solcher Kohlenoxydbestimmungen in Gruben, wäre wohl der von Goutal (s. S. 33) gebaute Apparat, da leicht transportabel und handlich, geeignet.

In ganz derselben Weise und mit Hilfe derselben Apparatur, wie im obigen Falle, (Bestimmung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen) führte ich einige Versuche zur *Kohlenoxydbestimmung im Leuchtgas* aus; da die Zusammensetzung*) des Leuchtgases sich beständig verändert, brachte ich, um bei meinen Bestimmungen Gas von gleicher chemischer Beschaffenheit zu haben ein größeres Quantum in einen Gasbehälter. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch die rauchende, konzentrierte Schwefelsäure zurückgehalten, das Methan, der Wasserstoff und der Stickstoff lassen das Jodsäureanhydrit unverändert, sodaß also beim Durchleiten des Leuchtgases nur das Kohlenoxyd auf das Jodsäureanhydrit einwirkt.

Versuchstabelle.

Angewandte Leuchtgasmenge in ccm	Darin gefund. Kohlenoxydmenge in ccm	Gefundene Kohlenoxydmenge in % ausgedrückt
75 ccm	7,21 ccm	9,61 %
50 „	4,74 „	9,68 %
30 „	2,90 „	9,66 %
15 „	1,45 „	9,66 %

Eine Methode zum Nachweis geringer Menge Kohlenoxyd in der Luft beruht auf der Eingenschaft des *Blutes*,

*) Nach Angabe des Laboratoriums der Gasfabrik zu Straßburg enthält das dortige Leuchtgas etwa 9—10 % Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd zu absorbieren; schüttelt man kohlenoxydhaltige Luft mit Blut oder verdünnter Blutlösung, so wird das Kohlenoxyd vom Hämoglobin des Blutes aufgenommen, ebenso, wenn man in kohlenoxydhaltiger Luft Tiere einige Stunden atmen läßt; es entsteht hierbei das Kohlenoxyd-Hämoglobin; durch weitere Untersuchungen des Kohlenoxydhämoglobins (s. S. 55—Schluß, wo es sich um den Kohlenoxydnachweis im Blute handelt) kann also indirekt der Nachweis vom Kohlenoxyd in der Luft erfolgen. Die Absorption des Kohlenoxyds durch Blut ist jedoch niemals eine vollständige, sondern es wird stets nur ein Teil des Kohlenoxyds vom Blute bezw. vom Hämoglobin aufgenommen, (Vergleiche die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür), was ich auf folgende Weise nachgewiesen habe: ich schalte in die Apparatur, wie sie für die Kohlenoxydbestimmung durch Jodsäureanhydrit in Anwendung kommt (s. S. 29, Fig. 7), zwischen die die kohlenoxydhaltige Luft enthaltene Flasche $\mathcal{A}$ und die Kaliwaschflasche a eine große Spiralabsorptionsflasche, die mit verdünntem Blut (Verdünnung 1:100; frisches defribriniertes Blut verwendet) gefüllt ist, ein. Die kohlenoxydhaltige Luft passiert also zuerst diese Blutlösung und dann geht der Luftstrom weiter durch die einzelnen Röhren und Gefässe der Apparatur (s. Fig. 7). Nachdem alle kohlenoxydhaltige Luft die Blutlösung passiert hat, wird diese Spiralabsorptionsflasche ausgeschaltet und mit frischer Luft nachgespült; es ist deshalb nötig, daß die Absorptionsflasche, ehe mit frischer Luft nachgespült wird, ausgeschaltet wird, weil sonst durch hindurchgeleitete Luft das bereits absorbierte Kohlenoxyd allmählich wieder aus der Blutlösung ausgetrieben werden würde. Wäre die Absorption des Kohlenoxyds vollständig, so dürfte keine Jodausscheidung stattfinden; dies trifft aber nicht zu, sondern es zeigte sich sehr bald eine Gelbfärbung der Jodkaliumlösung durch freigewordenes Jod. Durch Titrierung des Jods wurde festgestellt, daß nur etwa 40 % der angewandten Kohlenoxydmenge vom Blut absorbiert wurden. Der Wert schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 37 % und 44 %.

Versuchstabelle.

Angewandte Kohlenoxydmenge in ccm	Die durch Titr. des Jods festg. Kohlenoxydmenge d. vom Blute nicht absorb. wurde in ccm	Die vom Blute absorbierte Kohlenoxydmenge in ccm	Die vom Blute absorbierte Kohlenoxydmenge in % ausgedrückt
2,62	1,68	0,97	37 %
5,67	3,14	2,53	44 %
8,62	5,08	3,54	41 %

Auch Gruber*) weist die unvollständige Absorption des Kohlenoxyds durch Blut in folgender Weise nach: es werden z. B. in eine 20 Literflasche 2 ccm Kohlenoxyd gebracht, 10 ccm Blut zugefügt, geschüttelt und nach einiger Zeit das Blut entleert; die Flasche mit etwas Wasser ausgespült, hierauf eine frische Blutmenge eingebracht und so das Verfahren mit neuen Blutproben 3–4 mal wiederholt; das Resultat war stets dasselbe, ob die Blutmenge 20 Minuten oder 3 Stunden mit der kohlenoxydhaltigen Luft in Berührung war; alle Blutproben gaben in Fodor's Apparat die Kohlenoxydreaktion in annähernd gleicher Stärke.

Das Blut absorbiert neben dem Kohlenoxyd auch den Sauerstoff, wenn auch in geringerem Maße. Zuns und Kostin**) eliminierten deshalb, ehe sie die kohlenoxydhaltige Luft durch Blut leiteten, den Sauerstoff der Luft, indem sie diese in eine Flasche saugten, die mit Eisendrahtnetz, das mit amoniakalischem Wasser befeuchtet war, beschickt ist; hierdurch wollen sie eine größere oder vollständige Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut erzielen. Es gelang ihnen auf diese Weise noch Kohlenoxyd nachzuweisen, wenn die Luft ein $^1/_{4000}$ Kohlenoxyd enthält.

Orgier und Kohn-Abrest***) eliminierten, um eine vollständige Absorption des Kohlenoxyds durch die Blutlösung

*) „Ueber den Nachweis und der Giftigkeit des Kohlenoxyds und sein Vorkommen in den Wohnräumen". Arch. f. Hyg. l. 145–149.

**) Methode des Nachweises von Kohlenoxyd in der Luft". Pflüger's Arch. 83. 572. Annal. Chem. 42. 621. 1901.

***) „Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in der Luft". Ann. Chim. analyt. Appl. 13. 218—24. 1908.

zu erreichen, den Sauerstoff der Luft durch Natriumhydrosulfitlösung.

Ich führte nun eine Reihe von Versuchen aus, um diese von Orgier und Kohn-Abrest gemachten Angaben nachzuprüfen. In ganz analoger Weise wie bei Ausführung der vorausgegangenen Versuche — Absorption des Kohlenoxyds durch verdünntes Blut — wird hier experimentiert; die Apparatur ist genau dieselbe, (s. S. 49; s. S. 24, Fig. 7) nur daß vor die Spiralabsorptionsflasche, die die Blutlösung enthält, eine Spiralabsorptionsflasche, die mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung*) gefüllt ist, eingeschaltet wird. Die Apparatur setzt sich in folgender Weise zusammen: der die kohlenoxydhaltige Luft enthaltenden Flasche folgt die Natriumhydrosulfit-Spiralabsorptionsflasche, dieser die Spiralabsorptionsflasche, welchedie Blutlösung enthält, und nun folgen sich die einzelnen Apparate, wie sie für die Kohlenoxydbestimmung durch Jodsäureanhydrit (s. Fig. 7) gebraucht werden. Um den im Blute von vornherein vorhandenen Sauerstoff (Blut nimmt beim Stehen in der Luft immer Sauerstoff auf) auszutreiben und dadurch die Kohlenoxydaufnahme**) zu erhöhen, leitete ich, ehe ich mit eigentlichen Versuchen begann, durch die Blutlösung mittelst der vorausgeschaltenen Natriumhydrosulfitlösung einen sauerstoffreien in der Hauptsache nur Stickstoff enthaltenen Luftstrom, der den Sauerstoff im Blut mit sich reißt. Jetzt erst beginne ich mit dem Durchleiten der kohlenoxydhaltigen Luft. Die Versuchsresultate ergaben, daß trotz vorheriger Eliminierung des Sauerstoffs die Kohlenoxyd-

*) Hartwig Franzen: „Ueber die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse". Ber. Deutscher Chem. Ges. 39. 2069. — 71 — C. C. 1906. II. 357.

Es absorbiert ein g $Na_2S_2O_4$ ca. 64 ccm Sauerstoff; für Bestimmungen in der Bunte-Bürette nimmt man eine verdünnte Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser und 50 ccm 10%ige Natronlauge.

**) Manchot gibt in seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Sauerstoffgilbung im Blute". (Liebigs Ann. 370 241—85 1909) an, daß das Bindungsvermögen des Blutes für Sauerstoff und Kohlenoxyd zunimmt, wenn der Sauerstoff ausgetrieben ist (reduziertes Blut) Vergl. weiter unten über den Dissoziationsgrad.

absorption durch das Blut gegenüber der ohne vorherige Eliminierung des Sauerstoffes keine wesentliche Erhöhung stattfindet; es werden etwa 45 % des angewandten Kohlenoxyds vom Blute absorbiert.

Versuchstabelle.

Angewandte Kohlenoxydmenge in ccm	Die d. Titr. d. Jods. festgest. Kohlenoxydmenge, d. vom Blute nicht absorbiert wurde, in ccm	Die vom Blute absorbierte Kohlenoxydmenge in ccm	Die vom Blute absorbierte Kohlenoxydmenge in % ausgedrückt.
2,42	1,32	1,10	45 %
1,82	1,01	0,81	44 %
4,17	2,30	1,87	45 %

Die Absorption des Kohlenoxyds durch Blut beruht darauf, daß das Hämoglobin des Blutes — als metallhaltiger (Eisen) Komplex — mit verschiedenen Gasen Verbindungen eingeht; das Verhalten hierbei ist analog dem von verschiedenen ungesättigten Metalsalzen gegenüber verschiedenen Gasen. Manchot*) hat darüber — zur Aufklärung der Gasbindung im Blute — eine Reihe von Untersuchungen über die Verbindung derartiger Metallsalze mit verschiedenen Gasen angestellt und veröffentlicht. Es bildet das Kohlenoxyd nach den ausführlichen Darlegungen Manchots (ähnlich wie das Kohlenoxyd mit dem Kupferchlorür; s. S. 10—11) mit dem Hämoglobin keine feste, sondern eine dissoziable Verbindung, deren Dissoziationsgrad sich als von denselben Faktoren bedingt

*) Manchot und Zechentmayer: „Ueber die Ferroverbindungen des Stickoxyds." Lieb. Ann. 350, 368—89.

Manchot und Friend: „Ueber die Cuproverbindungen des Kohlenoxyds." Lieb. Ann. 359, 100—28.

Manchot und Brandt: „Ueber die Cuproverbindungen des Aethylens und des Kohlenoxyds." Lieb. Ann 370, 286—96.

Manchot: „Untersuchungen über die Sauerstoffbindung in Blut" Lieb. Ann. 370. 241—85. 1909.

„Ueber die Verbindungen des Stickoxyds mit dem Eisen und dem Blutfarbenstoff." Lieb. Ann. 372. 179—86. 1910.

erwies, von den er bei den gasbindenden Metallsalzen abhängt; es zeigt sich hierbei die auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Blutfarbstoff und diesen Metallverbindungen; ebenso wie diese bindet der Blutfarbstoff neben Sauerstoff und Kohlenoxyd noch Stickoxyd, Aethylen und Acetylen. Das Bindungsvermögen vom Blut gegenüber diesen Gasen hängt ab im geringen Maße von Druck und Temparatur, dagegen im höheren Grade von der Konzentration der Blutlösung (analog dem Verhalten der gasbindenden Metallsalze wie z. B. Kupferchlorür; s. S. 10—11). Bei Verdünung des Blutes mit Wasser oder isotonischen Lösungen (Kochsalzlösung, Rohrzuckerlösung) steigt das Absorptionsvermögen mit zunehmender Verdünnung und erreicht bei etwa zehnfacher Verdünnung das Maximum, welches sich dem Grenzwert von zwei Molekülen Gas auf ein Atom Eisen nähert; bei noch grösserer Verdünnung nimmt das Bindungsvermögen wieder ab. Durch Reduktion (Entfernung des Sauerstoffs) des natürlichen Blutes mittels Wasserstoffs steigert sich die Kohlenoxydaufnahme durch Blut dadurch, daß neben dem Sauerstoff auch die Kohlensäure ausgetrieben wird (umgekehrt wird durch Einleiten von Kohlensäure ins Blut das Gasbindungsvermögen für Kohlenoxyd herabgedrückt). . . . „In den Gasverbindungen des Hämoglobins*) wird jedes Molekül O_2 durch ein Molekül CO, ein Molekül NO, ein Molekül C_2H_4 oder (wahrscheinlich) ein Molekül C_2H_2 ersetzt. Die Gasbindung kommt also hiernach durch molekulare Anlagerung und nicht durch Absättigung von Einzelvalenzen des Metallatoms zustande“ . . . . . . „Wie bei den ungesättigten Metallsalzen handelt es sich im Blute nicht nur um ein einzelnes gasbindendes Molekül, sondern um einen Komplex von Molekülen, um ein gasbindendes System, welches entsteht, indem sich eine Anzahl von Molekülen um die Gasverbindung gruppiert. In diese Gruppierung tritt das Gasmolekül als Komponente ein, indem es sich mit den anderen Molekülen ins Gleichgewicht setzt.“ . . . . . .

Wie bereits erwähnt, wird Kohlenoxyd beim Einatmen

*) Manchot: „Ueber die Verbindungen des Stickoxyds mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff.“ Lieb. Annal. 372. 179—86. 1910.

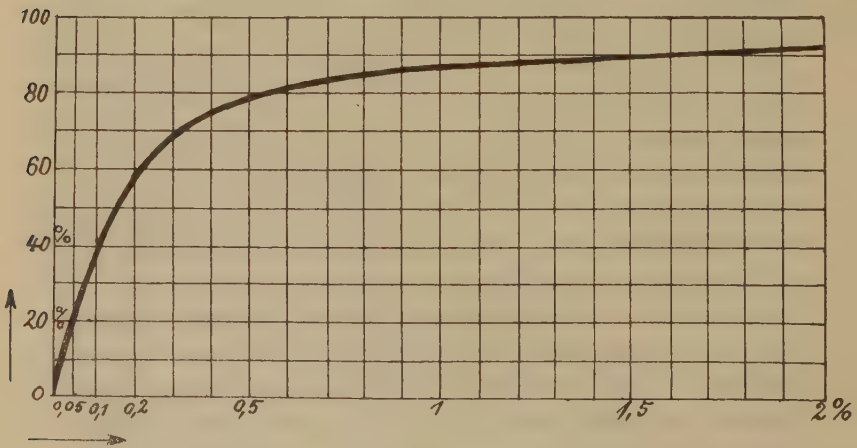
infolge seiner grossen Reaktionsgeschwindigkeit*) gegenüber Blut äusserst giftig. Derartige Vergiftungen treten sehr häufig auf, ohne daß man ihre Ursache kennt, da eben Kohlenoxyd von den Sinnesorganen nicht wahrgenommen wird. Besonders häufig sind solche Kohlenoxydvergiftungen infolge ausströmenden Leuchtgases; und da kommt es denn häufig vor, daß der diesem Gase anhaftende Geruch nicht wahrgenommen wird, sei es, daß der Geruch überdeckt ist, oder daß die riechbaren

*) s. hierüber Arbeit von Hüfner: „Ueber das Gesetz der Verteilung des Blutfarbstoffes zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff". Archiv f. Experim. Pathologie und Pharmakologie. Bd. 48. S. 87.

Verfasser zeigt hierbei unter anderem die grosse .... „Ueberlegenheit des Kohlenoxyds über den Sauerstoff im Kampfe um den Besitz des Hämoglobins". An einer beigefügten Kurve veranschaulicht der Verfasser unmittelbar den Zusammenhang zwischen dem Kohlenoxyd der Luft und der gebildeten Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffes.

Kurve: Als Abszisse aufgetragen der Kohlenoxydgehalt der Atmosphäre in %.

Als Ordinate das Kohlenoxydhämoglobin in % der Gesamtmenge an Blutfarbstoff.



Bei einem Kohlenoxydgehalt von nur 0,05 % (in 1 Liter Luft, also 0,5 ccm) sind, wie aus Kurve ersichtlich, schon 27 % des vorhandenen Hämoglobins von giftigem Gase bereits mit Beschlag gelegt; bei 2 % an Kohlenoxydgehalt schon über 90 %.

Bestandteile des Leuchtgases, z. B. beim Zerreißen eines Gasrohres im Mauerwerk, oder im Erdreich gewissermassen absorbiert werden. Bei solchen Vergiftungserscheinungen ist es dann oft von Interesse, Blutuntersuchungen auf Kohlenoxyd vorzunehmen. Dies geschieht in der Weise, daß man entweder den Nachweis führt, daß wirklich Kohlenoxydhämoglobin vorhanden ist, oder daß man das Kohlenoxyd im Hämoglobin nachweist, bezw. bestimmt, indem man das Kohlenoxyd vom Hämaglobin wieder zu trennen versucht und alsdann nach einer der Methoden, wie sie zur Kohlenoxydbestimmung der Luft in Anwendung kommen, feststellt.

Als Nachweis von *Kohlenoxydhämoglobin* (dargestellt aus frischem defibrinierten Blute, das durch Zentrifugieren vom Blufserum fast vollständig getrennt ist, sodaß hauptsächlich nur rote Blutkörperchen in Anwendung kommen, die mit Wasser verdünnt werden; in diese verdünnte Blutkörperchenlösung wird Kohlenoxyd eingeleitet) kann einigermaßen schon der Farbenvergleich zwischen Kohlenoxydhämoglobin und gewöhnlichem Hämoglobin gelten. Das erstere zeigt eine karminrote (Generalstabsrot) im verdünnten Zustande rosarote Farbe, das letztere, das bekannte gewöhnliche blutrot (infanterierot); auch bei Tieren, die längere Zeit kohlenoxydhaltige Luft eingeatmet haben, kann diese Farbendiffirenz des Blutes beobachtet werden.

Der deutlichere Nachweis vom Kohlenoxydhämoglobin erfolgt entweder auf *spektroskopischen* oder auf *chemischem* Wege und beruht in beiden Fällen auf der größeren Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit des Kohlenoxydhämoglobins gegenüber dem gewöhnlichen Hämoglobin; das Kohlenoxyd bildet eben mit dem Hämoglobin eine festere Verbindung als der Sauerstoff mit dem Hämoglobin.

Für die spektroskopischen Untersuchungen ist es natürlich erforderlich, daß die Hämoglobinlösungen in stark verdünntem Zustande (Verdünnung 1 : 100 - 1 : 200) genommen werden. Kohlenoxydhämoglobin und gewöhnliches Hämoglobin oder auch Sauerstoffhämoglobin (durch Schütteln vom gewöhnlichen Hämoglobin in der Luft erhalten) zeigen unge-

fähr dasselbe Spektrum: die beiden bekannten Absorptionsstreifen im gelb-grünen Farbenspektrum zwischen der D- und E-Linie. Durch Zusatz von einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium und Umschütteln (reduzierende Wirkung) zeigen die beiden verschiedenen Hämoglobinarten ganz verschiedene Spektren. Bei der Oxyhämoglobinlösung verschwinden die beiden Absorptionsstreifen und werden durch einen breiten etwas helleren Streifen ersetzt; dagegen beim Kohlenoxydhämoglobin verschwinden die beiden Absorptionsstreifen nicht. Vogel*) hat in dieser Weise das Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen. Salfeld**) gibt an, daß er noch nach 14 Tagen, ja sogar nach 4 Wochen die beiden Absorptionsstreifen im Kohlenoxydhämoglobin wahrnehmen konnte. Besteht die Hämoglobinlösung nicht nur aus reinem Kohlenoxydhämoglobin sondern teils daneben auch aus gewöhnlichem Hämoglobin, so ist das Kohlenoxydhämoglobin-Spektrum weniger deutlich; es ist etwas trüber; je nach der Menge der beiden Hämoglobinarten in einer Lösung verändert sich das spektroskopische Bild zwischen dem reinen Kohlenoxydhämoglobin-Spekrum und dem Oxyhämoglobin-Spektrum. Uffelmann***) hat darüber genauere Untersuchungen angestellt; er konnte noch durch Schütteln von kohlenoxydhaltiger Luft mit Blutlösung und durch die nachfolgende spektroskopische Untersuchung einen Gehalt von 0,33 pro mille Kohlenoxyd nachweisen. Orgier und Kohn-Abrest†) leiteten kohlenoxydhaltige Luft in langsamen Strome, nachdem sie zuvor den Sauerstoff der Luft durch Natriumhydrosulfitlösung eliminiert hatten, durch eine sehr enge Winkler'schen Absorptionsschlangenröhre, welche mit verdünnter Blutlösung gefüllt war

*) „Nachweis von Kohlenoxyd. Spektroskopische Reaktion des mit Kohlenoxyd geschwängerten Blutes." Ber. d. Chem. Ges. 10. 729. 11 235. 1877.

**) „Ueber die Dauer der spektralanalytischen Reaktion des Kohlenoxyds." C. C. 1880. 250.

***) „Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft." Arch. f. Hyg. II. 169—222. 1884.

†) „Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in der Luft." C. C. 1908 II. 543. Ann. Chim. analyt. Appl. 13. 218—24. 1908.

und unterwarfen diese der spektroskopischen Untersuchung; bei einem Verhältnis von 1 : 1000 konnten Verfasser Kohlenoxyd in 125 ccm Luft nach 11 Minuten nachweisen.

Zur *quatitativen Bestimmung des Kohlenoxydhämoglobins in Blut* benützt Welzel*) folgendes Verfahren: durch Versuche mit Blut von bekanntem Kohlenoxydgehalt wurde festgestellt, daß Blut, welches etwa 25,5 % Kohlenoxydblut enthält, bei Anwendung von Reduktionsmitteln (gelbes Schwefelamonium) spektroskopisch nur einen breiten Streifen zeigt. Man setzt nun zu dem Blute, dessen Gehalt an Kohlenoxydhämoglobin bestimmt werden soll, solange Blut hinzu, bis die angegebene Erscheinung eintritt; aus der Quantität des erforderlichen Blutes läßt sich die Menge des Kohlenoxydhämoglobin leicht berechnen.

Der Nachweis von event. vorhandenem Kohlenoxydhämoglobin *auf chemischem Wege* erfolgt in der Weise, daß man der Blutlösung gewisse Reagentien zusetzt; in der verdünnten gewöhnlichen Hämoglobinlösung (ebenso auch Oxyhämoglobinlösung) wird dadurch ein deutlicher Farbenumschlag oder bei stärkerer Konzentration der Blutlösung, oder größerer Menge und Konzentration des zugesetzten Agens wird ein Niederschlag von bestimmter Färbung hervorgerufen; die Kohlenoxydhämoglobinlösung dagegen zeigt keinen oder nur äußerst geringen Farbenumschlag bezw. Niederschlag von keiner besonderen von der Blutlösung abweichenden Färbung.

Hoppe-Seyler**) verreibt unverdünntes Blut in der Porzellanschale mit konzentrierter Natronlauge; Kohlenoxydblut bleibt dadurch fast unverändert, dagegen wird Oxyblut ganz dunkel. Salkowski***) modifizierte diese Hoppe-Seylersche Natronprobe in der Weise, daß er verdünntem Blut (Vdg. 1 : 20) das gleiche Volumen Natronlauge vom spez. Gew. 1,34 zusetzt. Kohlenoxydblut wird zuerst weißlich trüb, dann lebhaft hellrot; nach und nach scheiden sich hellrote Flocken ab; da-

*) „Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins." C. C. 1890. 738.

**) Archiv f. path. Anatomie. 1857. Bd. 11. 288; Handbuch d. Phys Chem. Analyse.

***) Ztschr. f. Phys. Ch. 12 : 227—28. 1888.

gegen zeigt das gewöhnliche Blut schmutzig grüne Farbe. Salkowski führt den Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin ferner in der Weise, daß er den beiden Blutarten etwas Schwefelammonium und einige Tropfen Essigsäure zusetzt; bei Oxyhämoglobin entsteht flockiger Niederschlag von dunkelbrauner Farbe, dagegen bei Kohlenoxydhämoglobin solcher von hellroter Farbe. Eine andere Nachweismethode, von Salkowski*) herrührend, wird in der Art ausgeführt, daß man die beiden Blutarten mit Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglas schüttelt; nach einigen Minuten zeigt das Oxyblut schmutzig-grüne Farbe (Schwefelmethämoglobin), dagegen ändert das Kohlenoxydblut seine rote Farbe nicht oder nur ganz wenig. Zaleski**) schüttelt das verdünnte Blut mit verdünnter Lösung von Kupfersalzen (salzsaures-, salpetersaures- und essigsaures Salz); der Niederschlag des Oxyhämoglobins wird dunkel, dagegen der des Kohlenoxydhämoglobins bleibt hellrot. Als äusserst empfindliche Mittel zum Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin sind die von Welzel***) angegebenen Proben anzusehen: 4 Teile Blut mit 4 Teilen Wasser verdünnt und mit dem dreifachen Volumen 1% iger Tanninlösung geschüttelt gibt bei Kohlenoxydblut einen hellroten, karmoisinfarbigen Niederschlag, während Normalblut zuerst auch hellrot mit einem gelblichen Stich, nach 1—2 Stunden bräunlich und später grau wird; noch nach 10 Monaten sind diese Unterschiede merkbar. Die zweite ebenso empfindliche Probe: zu 10 ccm unverdünntem Blut fügt man 15 ccm einer 20% igen Ferrocyankaliumlösung und 2 ccm Essigsäure (hergestellt aus 1 Volumen Eisessig und 2 Volumen Wasser) und schüttelt leicht um; das entstehende Gerinnsel ist bei Normalblut schwarzbraun, bei Kohlenoxydblut intensiv rot; erst nach mehreren Wochen ändert sich auch die Farbe des Kohlenoxydblutes; steht sehr wenig Blut zur

*) „Ueber das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff." Zeitschr. f. Phys. Chem. 7. 114. 1882.

**) „Ueber eine neue Reaktion auf Kohlenoxydhämoglobin." Zeitschr. f. Phys. Chem. Bd. 9. 235. Anal. Chem. 24. 482.

***) „Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins." Verhandl. d. Phys. med. Ges. z. Würzburg. N. F. 23. 3. Anal. Chem. 29. 244. 33. 776.

Verfügung, so wird man die Reaktion in verdünnter Blutlösung ausführen. Beide Proben zeigen nach Angabe Welzels noch deutliche Reaktion bei 1 % Kohlenoxydhämoglobin in 10%igem Normalhämoglobin. Es gelang Welzel, noch den Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft bei einem Kohlenoxydgehalt von 0,0023 %. Welzel gibt noch eine Reihe von Reagentien an, die für den Nachweis von Kohlenoxydblut geeignet sind, wie Metallchloride (Zinkchlorür- und -Chlorid) Karbolsäure, Phosphormolybdänsäure, Phenylhydrazin etc.; Welzel hat ermittelt, daß alle Reagentien, welche die Eiweißstoffe des Blutes fällen, zur Unterscheidung von Normalblut und Kohlenoxydblut geeignet sind, indem das entstehende Coagulum bei Anwesenheit genügender Mengen Kohlenoxydhämoglobin einen mehr oder weniger ausgesprochenen hellroten Farbenton, statt des sonst beim Normalblut auftretenden braunen oder dunkelroten zeigt. So genügt zum Nachweis allein schon, daß man das Blut der Erwärmung aussetzt: normales Blut zeigt graubraune, dagegen Kohlenoxydblut himbeerrote Färbung. Richter*) hält als geeignetes Mittel zum Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin Traubenzucker. Man schüttelt eine verdünnte Blutlösung mit der Traubenzuckerlösung und Kalkwasser oder auch Baryumcarbonat und erhitzt; das gewöhnliche Blut zeigt Missfärbungen, dagegen Kohlenoxydblut zeigt keine Veränderung der Farbe; denselben Erfolg erziehlt Richter, indem er den Blutlösungen einige Tropfen schwefelgesättigtes Ammoniumsulfhydrat und Ameisensäure (oder auch Weinsäure, Milchsäure, Phosphorsäure) zusetzt. Jpsen**) konnte die durch Zusatz von Traubenzucker (in pulveriger Form) hervorgerufenen Farbenunterschiede — das Kohlenoxydblut ist kirschrot, das Normalblut schwarzrot — noch nach Wochen konstatieren, indem er die beiden mit Traubenzucker versetzten und mit Kalilauge alkalisch gemachten Blutlösungen luftdicht ver-

*) „Neue Reaktionen auf Kohlenoxydgasblut". D. M. W. 16. 199. 1890. C. C. 1890 I. 730.

**) „Chemischer Nachweis des Kohlenoxydbluts". Virteljahrschr. f. gerichtl. Med. 18. 46. Anal. Chem. 39. 605.

schlossen und an einem kühlen Ort aufbewahrt hatte. Rubner*) bringt zu den beiden Blutarten das vierfache Volumen Bleiessig und schüttelt kräftig um; Kohlenoxydblut bleibt hellrot, Normalblut wird bräunlich; noch bei einem Gemenge von einem Teil Kohlenoxydblut mit 8 Teilen Normalblut ist Farbenunterschied erkennbar. Landois**) endlich erwähnt folgende brauchbare Reaktion: 3 ccm Blut werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kalilauge und einer wässerigen Pyrogallussäurelösung versetzt, umgeschüttelt und unter Luftabschluß aufbewahrt; Kohlenoxydblut behält seine hellrote Farbe, dagegen Normalblut wird mißfarbig braun.

Die *quantitative Bestimmung des Kohlenoxyds* im Blute — und damit der qualitative Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft (nur qualitativ, weil die Absorption von Kohlenoxyd eben niemals vollständig ist) — erfolgt in der Weise, daß man durch Spaltung des Kohlenoxydhämoglobins das Kohlenoxyd vom Hämoglobin trennt, und das freigemachte Kohlenoxyd, wie dies für die Bestimmungen des Kohlenoxyds in der Luft in Anwendung kommt, bestimmt.

Fodor***) erwirkt diese Trennung, indem er das Kohlenoxydhämoglobin auf 90—95° erhitzt; gleichzeitig leitet er durch die Blutlösung einen Luftstrom, an dem das freigemachte Kohlenoxyd abgegeben wird. In dieser jetzt kohlenoxydhaltigen Luft wird nach Fodor das Kohlenoxyd durch Palladiumchlorür bestimmt. (Näheres über diese Bestimmungsmethode s. S. 11-13).

Die Trennung des Kohlenoxyds vom Hämoglobin kann auch erreicht werden durch Evacuieren der Blutlösung. In dieser Weise hat Gréhant†) Kohlenoxydbestimmungen aus-

*) „Eine Reaktion des Kohlenoxydblutes". Arch. f. Hyg. 10. 397. 1890.

**) „Reaktion des Kohlenoxyd im Blut". D. M. Z. 1893. 256.

***) „Zur Nachweisung und zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft und im Blute". Pharm. Zentralh. 37. 321 — 22 . . . Anal. Chem. 20. 574.

†) „Emploi du grisoumètre dans la recherche médicolégale de l'oxyde de carbone". C. R. 123. 10. 13—15. C. C. 1897. I. 262.

„Perfectionnement apporté à l'eudiomètre: sa transformation en grisoumètre. Recherche et dosage du fermène et de l'oxyde de carbone". C. R. 142. 813—15.

geführt. Er entzieht Tieren, die er in der zu untersuchenden kohlenoxydhaltigen Luft atmen ließ, das Blut, säuert dieses mit Essigsäure an, erhitzt es auf 100° und entgast das Kohlenoxydblut durch Evacuieren mittels einer Quecksilberluftpumpe; das freigemachte Kohlenoxydgas wird mit Hilfe des Grisoumeters bestimmt. Auf diese Weise will Gréhant noch einen Kohlenoxydgehalt der Luft bei 0,01 pro mille nachweisen (die aus einer gewissen Kohlenoxydblutmenge evacuierte Kohlenoxydgasmenge findet Gréhant dem Kohlenoxydgehalt der eingeatmeten Luft direkt proportional; die Kohlenoxydgasmenge hängt ab von der Menge der zu evacuierenden Blutmenge, von der Dauer, während der die Tiere diese kohlenoxydhaltige Luft einatmen und von dem Kohlenoxydgehalt der eingeatmeten Luft).

Um mich über *das Wesen der Spaltung des Kohlenoxydhämoglobins*, insoweit sie zu einer Trennung des Kohlenoxyds vom Hämoglobin nötig ist, genauer zu orientieren, habe ich eine Reihe von Versuchen nach dieser Richtung hin ausgeführt; es handelt sich hierbei, die Bedingungen festzustellen, unter denen diese Spaltung erfolgt, ohne jedoch befürchten zu müssen, daß eine tiefgehendere, unberechenbare Zersetzung eintritt, wodurch eine Bestimmung des Kohlenoxyds im Blute illusorisch werden könnte. Ich ließ verschiedene Basen, Säuren, Salze und andere Reagentien auf verdünnte Blutkörperchenlösung (hergestellt durch Zentrifugieren von defibriniertem, frischen Blute, wodurch Blut vom Blutserum getrennt wurde) einwirken. Die Spaltung ist als eingetreten anzusehen, wenn deutlicher Farbenumschlag sich zeigt. Bei Ausführung der Reaktionen ließ ich diese verschiedenen Agentien — unter Berücksichtigung ihrer Menge und Konzentration, ferner unter Beachtung der Temperatur und Zeitdauer — auf dieselben Mengen und denselben Verdünnungsgrad aufweisendes Kohlenoxydhämoglobin (durch langes Einleiten von Kohlenoxyd in die Blutkörperchenlösung bis zur sicheren Sättigung des Hämoglobins mit Kohlenoxyd und hierauf Verdünnung mit destilliertem Wasser; — Verdünnungsgrad 1 : 150 —) und Oxyhämoglobin (ebenfalls Verdünnungsgrad 1 : 150) einwirken.

Hierbei ergab sich teilweise sehr deutliche Verschiedenheit der Reaktion bei den beiden Blutarten sodaß diese Reaktionen zum qualitativen Nachweis von Kohlenoxyd im Blute dienen können; besonders augenfällig ist dies bei Einwirkung von Phosphorsäure, ebenso von Kupfersulfat auf die Hämoglobinlösungen. Einige Tropfen stark verdünnte Kupfersulfatlösung einer sehr verdünnten Oxyhämoglobinlösung zugesetzt zeigt einen deutlichen erst rotbraunen, dann grünlichen Farbenumschlag der Hämoglobinlösung; dagegen erleidet die Kohlenoxydhämoglobinlösung durch den Zusatz dieser Salzlösung keinen Farbenumschlag; erst nach etwa $^1/_2$ Stunde verändert sich auch allmählich das Kohlenoxydhämoglobin; selbst bei einer Mischung von 2 Teilen Kohlenoxydhämoglobin und 8 Teilen Oxyhämoglobin wird fast noch kein Farbenumschlag wahrgenommen. Es ist zweckmäßig, diese Reaktion bei einer Temperatur des Hämoglobins von 15—18° auszuführen; bei höheren Temperaturen, 30—50°, bleibt der Farbenunterschied weniger deutlich. Im Gegensatz hierzu ist es empfehlenswert, um eine besonders deutliche Farbendifferenz bei den beiden Blutarten zu erzielen, die Reaktion mit Phosphorsäure bei einer Temperatur des Hämoglobins von etwa 50° auszuführen; ein Tropfen Phosphorsäure (14%ige) zeigt bei Oxyhämoglobinlösung sofort starken rotbraunen Farbenumschlag, dagegen bei Kohlenoxydhämoglobin selbst nach 24 Stunden keine Veränderung. Bei einer ganzen Reihe von anderen Agenzien zeigt sich noch die Verschiedenheit der Reaktion bei den beiden Blutarten; bei Oxyhämoglobin tritt immer fast sogleich deutlicher Farbenumschlag ein, bei Kohlenoxydhämoglobin erfolgt der Umschlag immer später und viel schwächer; es hängt diese Reaktion natürlich von der Menge und Konzentration der zugesetzten Reagentien, von der Menge, der Konzentration und Temperatur der Blutlösung und von der Reaktionsdäuer ab; die Temperatur darf nicht 50° übersteigen, da sonst die Hämoglobinlösung coaguliert. Betreff der Menge und Konzentration der Hämoglobinlösungen möchte erwähnen, daß jeweils 5 ccm der Hämoglobinlösungen vom Verdünnungsgrad 1 : 150 den Versuchsreaktionen unterworfen werden.

Versuchstabelle
der ausgeführten Reaktionen.

1. Reagens $^1/_{10}$ Normal HCl.	Temp.	Menge d. zugesetzt Reagens im ccm	Reaktion d. Oxyhämoglobins (Farbenumschlag)	Reaktion des Kohlenoxydhämoglobins.	Eingetr. i. d Zeit.
		0,18 ccm	deutl. rotbrauner F.-Umschlag	deutl. rotbrauner F.-Umschlag	sofort
		0,15 „	„	„	1 Minute
	17°	0,12 „	„	etwas schwächerer Umschl.	3 Minuten
		0,10 „	„	schwacher Umschlag	30 „
		0,08 „	schwacher	sehr schwacher Umschlag	45 „
		0,12 ccm	deutl. Umschlag	deutl. Umschlag	1 Minute
	30°	0,10 „	„	„	5 „
		0,10 ccm	deutl. Umschlag	deutl. Umschlag	sofort
		0,08 „	„	schwacher	1 Minute
	50°	0,06 „	„	sehr schwacher	3 „
		0,04 „	„	„	5 „

Versuchsergebnis: es tritt bei Oxyhämoglobin viel deutlichere Reaktion (Farbenumschlag) ein als bei Kohlenoxydhämoglobin bei derselben Menge des zugesetzten Reagens; erhitzt man die Hämoglobinlösungen so wird die Reaktion beschleunigt und die Verschiedenheit des Farbenumschlags bei den beiden Blutarten wird noch deutlicher.

In der ganz analogen Weise wie obige Tabelle zeigt, wurden Blutreaktionen mit den verschiedensten Reagentien augeführt:

Reagens $^1/_{10}$ N. Schwefels.	zeigt ungefähr dasselbe Verhalten wie $^1/_{10}$ Normal Salzsäure.

Reagens 1,4 %ige Phosphors.	ergibt bei 17° und 30° keine besondere Differenz der Farbenumschläge, sondern beide Blutarten zeigen, je nach der Menge der zugesetzten Phosphorsäure mehr oder weniger deutlichen Farbenumschlag. Dagegen bei 50° verläuft die Reaktion derart verschieden, daß sie für den qualitativen Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin geeignet erscheint; so tritt bei Zusatz von 0,05 ccm der 1,4 %igen Phosphorsäure bei der Oxyhämoglobinlösung deutlicher Farbenumschlag ein. Das Kohlenoxydhämoglobin dagegen bleibt unverändert, selbst noch nach 24 Stunden.
Essigsäure: 1/10 Normal.	zeigt eigentümlicher Weise bei 17° und 30° bei beiden Blutarten keine Reaktion (keinen Farbenumschlag); erst beim Erwärmen der Hämoglobinlösung auf 50° zeigt die Oxyhämoglobinlösung deutlichen, die Kohlenoxydhämoglobinlösung schwachen Farbenumschlag; jedoch erfolgt diese Reaktion viel langsamer als bei der Reaktion mit obigen Säuren Selbst bei Anwendung 0,15 ccm einer 25 %igen Essigsäure tritt bei 17° erst nach 10 Minuten Farbenumschlag ein, bei 30 % nach 5 Minuten.
Oxalsäure	wirkt ungefähr in derselben Weise wie die Normalsalzsäure auf die beiden Blutarten ein, nur erfolgt die Reaktion etwas langsamer; bei Anwendung von 0,10 ccm tritt bei 17° n. 20 Min. b. Oxyhgl. deutl. Umschl. b. COhgl. ebenf. b 30° „ 7 „ „ „ „ „ „ „ schwach. „ 50° „ 1 „ „ „ „ „ „ „ sehr schwacher Umschlg. Also auch hier gilt, daß der Farbenumschlug beim Oxyhämoglobin sehr deutlich, beim Kohlenoxydhämoglobin schwächer auftritt.
Ameisensäure u. Weinsäure	zeigen ungefähr dasselbe Verhalten wie Oxalsäure nur erfolgt die Reaktion noch langsamer.
Milchsäure	wirkt erst bei Erwärmung der Hämoglobinlösungen auf dieselben ein. Bei Anwendung von 0,15 ccm 1/10 N. Lösung tritt bei 30° nach 18 Min. b Oxyhgl. deutl. Umschl. b. COhgl. sehr schwacher U. ein. 50° „ 4 „ „ „ „ „ „ „ „ „

Phosphor-Wolfsrams. 2%ige Lsg.	ruft bei der Oxyhämoglobinlösung gelbbraunen Niederschlag (bei weniger Zusatz des Agens) Trübung, bei Kohlenoxydhämoglobin rosaroten Niederschlag (bezw. Trübung) hervor. Die Reaktion tritt stets sofort ein und ist unabhängig von der Temperatur.
Gerbsäure:	zeigt dasselbe Verhalten wie Phosphor-Wolframsäure.
Salycilsäure:	gibt bei beiden Blutarten keine Reaktion.
Natronlauge	$^1/_{10}$ Normal Lösung zeigt bei 17° und 30° keine Reaktion, dagegen bei 50° tritt bei beiden Blutarten nach etwa 10 Minuten Farbenumschlag ein. Das Oxyhämoglobin wird schmutziggrün, das Kohlenoxydhämoglobin bräunlich. Selbst bei Anwendung von 0 20 ccm einer Normallösung tritt bei 17° erst nach etwa 1 Stunde, bei 30° nach 10 Minuten, bei 50° nach 4 Minuten bei beiden Blutarten deutlicher Farbenumschlag ein. Selbst bei Zusatz von konzentrierter Natronlauge tritt bei 17° erst nach einigen Minuten Farbenumschlag ein.
Kalilauge	zeigt das gleiche Verhalten wie Natronlauge
Eisenchlorid	bei Zusatz von 0,08 ccm der 0,5%igen Lösung tritt, unabhängig von der Temperatur, bei beiden Hämoglobinarten nach einigen Minuten deutlicher Farbenumschlag ein (grüngelber), bei Zusatz von 0,05 ccm tritt bei der Kohlenoxydhämoglobinlösung kein Farbenumschlag mehr ein, dagegen noch bei Oxyhämoglobin.
Basisches Bleiacetat: 1%ige	gibt unabhängig von der Temperatur bei Oxyhämoglobin gelbe Trübung, bei Kohlenoxydhämoglobin rosarote Trübung.
Neutrales Bleiacetat:	bleibt im Gegensatz zum basischen Salz ohne Einwirkung auf die beiden Hämoglobinlösungen.
Kupfersulfat	zeigt deutliche Differenz der Reaktion; bei Oxyhämoglobin tritt sofort deutlicher grünlicher Farbenumschlag ein; dagegen zeigt Kohlenoxydhämoglobin keine Veränderung; erst nach längerem Warten tritt auch hier der Farbenumschlag ein. Der Unterschied der Reaktion ist bei 17° deutlicher als bei 30 und 50°. Diese Reaktion mit Kupfersulfat ist für

Kupfersulfat	den qualitativen Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin sehr geeignet; bei einem Mischungsverhältnis von 3 Teilen Kohlenoxydhämoglobin und 7 Teile Oxyhämoglobin wird durch Kupfersulfat noch keine Farbenveränderung hervorgerufen
Kupferacetat	zeigt dasselbe Verhalten wie Kupfersulfat.
Amoniakal. Kupferoxydul, ebenso amoniak. Kupfercarbonat	verhalten sich ähnlich wie die beiden vorher erwähnten Kupfersalze, jedoch ist die Differenz der Reaktion nicht so deutlich.
Silbernitrat	Zusatz von 0,05 ccm einer 0,7%igen Lösung gibt nach einigen Stunden bei Oxyhämoglobin gelbgrüne Trübung, bei Kohlenoxydhämoglobin hellrote. Eigentümlicher Weise tritt bei weniger Zusatz 0,02 ccm der Silbernitratlösung Niederschlag in den beiden Hämoglobinlösungen auf.
Quecksilberchlorid, sowie Quecksilberbromid	erzeugen bei Oxyhämoglobin eine gelbgrüne, bei Kohlenoxydhämoglobin eine rotbraune Trübung, auf 50° erhitzt, tritt bei beiden Hämoglobinarten grüne Färbung ein.
Zinkchlorid, Zinksulfat	verhalten sich wie die Quecksilbersalze.
Zinnsulfat, Zinnchlorür, Meta-Zinnsäure	geben bei beiden Hämoglobinlösungen deutlichen grünen Farbenumschlag.
Kadmiumnitrat	verursacht bei beiden Hämoglobinlösungen Trübung; bei: Oxyhämoglobin hellgelbe, bei Kohlenoxydhämoglobin blaßrote Trübung.
Stoke'sche Lsg.	(Lösung von Ferrosulfat in Wasser, dazu Weinsäure und Amoniak bis alkalisch) erzeugt bei beiden Hämoglobinlösungen orangegelben Farbenumschlag.
Schwefelwasserstoff	in die beiden Hämoglobinlösungen eingeleitet wirkt in der Weise, daß Oxyhämoglobin sofort dunkelschmutzig-grün wird, dagegen bleibt Kohlenoxydhämoglobin schön rot. Es ist diese Reaktion, von Salkowski angegeben (s. S. 58), für den Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins besonders gut geeignet.

Im Anschluß an diese Spaltungsversuche führte ich einige Versuche im Reagensglas dahingehend aus, einen Weg zu ermitteln, auf dem es gelänge, durch Spaltung das sonst unzugängliche *Kohlenoxydhämochromogen**), wenn möglich, neben dem Hämatin (Oxyhämogromogen) sichtbar zu machen. Zur Aufnahme des abgespaltenen Farbstoffes bedarf es dabei, wie F. W. Schulz gezeigt hat, eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, dessen Ausfindigmachung insofern Schwierigkeiten bereitet, als sich Hämatin bezw. Kohlenoxydhämochromogen in den gewöhnlich mit Wasser schlecht mischbaren Solventien selbst nicht löst. Es bedarf dazu des Zusatzes einer Vermittlungsflüssigkeit. Schulz, der dieses Verfahren zur Darstellung des Globins benützte, wendete Alkohol und Aether an. Ich habe eine Auswahl mehrerer Kombinationen, so von Petrolaether, Essigäther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton, durchprobiert. Die Versuche ergeben, daß nur bei Anwendung von Aether und Essigaether als Lösungsmittel und Aethyl- oder Methyl-Alkohol oder Aceton als Vermitlungsflüssigkeit, am besten bei Anwendung von Essigaether und Alkohol, die Trennung gelingt; um diese gewünschte Reaktionen zu erreichen, ist dabei erforderlich, daß die angesäuerte Hämoglobinlösung, die Vermittlungsflüssigkeit, die Lösungsflüssigkeit beim Durchschütten in einem geeigneten Mischungsverhältnisse stehen. Es war jedoch nicht möglich, das Verfahren zum Nachweis des Kohlenoxydhämochromogens zu verwenden, da das durch Säure abgespaltene Kohlenoxydhämochromogen sehr rasch in gewöhnliches Hämatin (Oxyhämochromogen) überging.

Auf Grund der angeführten Spaltungserscheinungen versuchte ich das im *Kohlenoxydblut enthaltene Kohlenoxyd quantitativ abzuspalten und der Bestimmung zuzuführen.* Ich brachte das nachträglich mit Wasser ver-

*) Hämoglobin besteht aus 96% Globulin und 4% Hämatin (Hämochromogen).

dünnte Kohlenoxydhämoglobin in ein Glasgefäß, dessen Hals mit einem Gummistopfen von dreifacher Durchbohrung verschlossen ist, in der einen Durchbohrung steckt ein Tropftrichter mit verdünnter Schwefelsäure, in den beiden anderen Durchbohrungen stecken die rechtwinkelig gebogenen engen Glasröhren, von denen die eine, die Zuleitungsröhre, bis beinahe auf den Boden des Glasgefässes reicht; die andere endigt kurz unter dem Gummistopfen. Durch die tropfenweise zufliessende verdünnte Schwefelsäure wird das Kohlenoxydhämoglobin gespalten und damit tritt Trennung des Kohlenoxyds vom Hämoglobin ein; ein gleichzeitig durch das Blut geleiteter reiner Luftstrom treibt das frei gemachte Kohlenoxyd aus; das an diesen Luftstrom abgegebene Kohlenoxyd wird nun nach der *Jodsäureanhydritmethode* bestimmt. Für diese Kohlenoxydbestimmung im Blut dient die gleiche Apparatur wie für die Kohlenoxydbestimmung in der Luft (s. Fig. 7, S. 24); es wird das das Kohlenoxydhämoglobin enthaltende Gefäß in die Apparatur zwischen die Kaliwaschflasche *a* und die große reine Luft enthaltende Flasche *A* eingeschaltet. (Es können natürlich die Kohlenoxydbestimmungen im Blute auch durch die Kupferoxyd- oder Platinasbestmethode erfolgen). Um die Trennung des Kohlenoxyds vom Hämoglobin zu beschleunigen, ist es vorteilhaft, das die Kohlenoxydhämoglobinlösung enthaltende Gefäß im Wasserbade auf etwa 50° zu erwärmen; höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst die Hämoglobinlösung coaguliert, und die Austreibung des Kohlenoxyds langsamer vor sich geht. Um das lästige Schäumen des Blutes, infolge der durchgeleiteten Luft zu verhüten, ist es ratsam, vor Beginn der Versuche eine Spur Oel auf die Oberfläche der Blutlöung zu bringen. Bei Ausführung der Versuche unterwarf ich eine jeweils genau abgemessene Menge des unverdünnten mit Kohlenoxyd gesättigten Kohlenoxydhämoglobins (Blutkörperchenbrei), das erst nach der Abmessung mit Wasser verdünnt wurde, der Bestimmung.

Versuchstabelle.

Menge, der mit C O gesättigt. unverdünnten Kohlenoxyd-hämoglobinlsg.	Menge d. 1/100 N. Thiosulfatlsg. z. Titr. d. ausgesch. Jods.	Die hieraus berechn. an d. Hämoglobin gebund. CO-Menge.	Auf 1 ccm Kohlenoxyd-hämoglobin reduz. Kohlen-oxydmenge	Fehlergrösse auf 1 ccm Kohlenoxyd-hämoglobin bezogen.
1 ccm	0,77 ccm	0,430 ccm	0,430 ccm	—
2 „	1,60 „	0,89 „	0,445 „	0,015
5 „	3,84 „	2,15 „	0,430 „	—
10 „	7,42 „	4,15 „	0,415 „	0,015
0,5 „	0,40 „	0,224 „	0,448 „	0,018

Um die gefundenen Werte zu kontrollieren, habe ich einige Kohlenoxydbestimmungen des Hämoglobins mit Kupferoxyd ausgeführt; ich fand hierbei dieselben Werte wie bei der Jodsäureanhydritmethode. Es war dies im Hinblick auf die Höhe der gefundenen Werte wünschenswert, da diese die in der Literatur angegebenen Sättigungswerte für CO übersteigen. Da es mir nur auf die analytische Richtigkeit ankam habe ich den Grund dieser abweichenden Sättigungswerte nicht näher festzustellen versucht. Ich bemerke nur, daß bei meinen Versuchen das Kohlenoxyd in einen abzentrifugierten Blutkörperchenbrei eingeleitet wurde, während die in der Literatur angegebene Kohlenoxydaufnahme — und hieraus berechneten Sättigungswerte — durch unverändertes unverdünntes Blut erfolgte. Selbstredend können diese Kohlenoxydbestimmungen mit Hilfe der gleichen Apparatur ebenso wie im Kohlenoxydhämoglobin im Kohlenoxydblut ausgeführt werden.